

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Relación entre conductividad eléctrica y actividad catalítica
en catalizadores mixtos ZnO - Cr₂O₃ - K₂CrO₄**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Joaquín Hernaez Marin

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5324472998

T₁
544
HER

RELACIÓN ENTRE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA
Y ACTIVIDAD CATALÍTICA EN CATALIZADORES
MIXTOS $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$

MEMORIA

presentada para aspirar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

por

Joaquín Hernández Marín

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID
Facultad de Ciencias Químicas
BIBLIOTECA
Nº Registro3.3.2.8.9.....

36 172145
51640497X

MADRID

Mayo de 1956

A MIS PADRES

El presente trabajo ha sido realizado en el Laboratorio de Catálisis del Instituto de Química-Física "A de G. Rocasolano" bajo la dirección del Dr. J.F. García de la Banda, a quien me complazco en expresar mi reconocimiento.

Así mismo, me es grato expresar mi más sincero agradecimiento al Prof. Dr. O.R. Foz, que se ha dignado apadrinar esta Memoria, y al Prof. Dr. A. Rius, Director de dicho Instituto, por las facilidades que me han sido dispensadas en el mismo.

Igualmente, deseo hacer constar mi gratitud al Patronato Juan de la Cierva, por la concesión de una de sus becas de ayuda a la investigación pura, durante los cursos 1953-54, 1954-55 y 1955-56

I N D I C E

I .- <u>INTRODUCCION</u>	pág.	1
II.- <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>		10
II.-1. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.		10
II.-1.a. Selección de las composiciones		10
II.-1.b. Reactivos empleados en la preparación de los catalizadores		12
II.-1.c. Método de preparación de los catalizadores		13
II.-1.d. Preparación y sinterización de las pastillas		17
II.2. MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALITICA		19
II.3. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA		25
II.-3.a. Dispositivo de sujeción de las pastillas		25
II.-3.b. Circuito del puente		27
II.-4. MEDIDA DE SUPERFICIES ESPECIFICAS		30
II.-5. EXAMEN CON RAYOS X		33
III.- <u>RESULTADOS EXPERIMENTALES</u>		35
III.-1. MEDIDAS DE ACTIVIDAD		35
III.-1.a. Modo de efectuar una medida		37
III.-1.b. Ejemplo de una medida . . .		39
III.-1.c. Tablas de resultados experimentales		46
III.- 2. MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD. . . .		66
III.-2.a. Modo de efectuar una medida		66

III.-2.b. Ejemplo de una medida	pág. 67
III.-2.c. Tablas de resultados experimentales	69
III.- 3. MEDIDAS DE SUPERFICIES ESPECIFICAS .	96
III.-3.a. Modo de efectuar una medida. .	96
III.-3.b. Ejemplo de una medida	98
III.-3.c. Resultados experimentales . .	102
III.- 4. EXAMEN CON RAYOS X.	102
III.-4.c. Resultados experimentales . .	102
IV -- <u>DISCUSION DE LOS RESULTADOS</u>	103
IV.- 1. BREVES CONSIDERACIONES SOBRE LA ES- TRUCTURA DE LOS SEMICONDUCTORES. .	104
IV.- 2. ADSORCION QUIMICA SOBRE SEMICON- DUCTORES.	114
IV.-2.a. Influencia de los gases en contacto con un óxido sobre su estructura de defectos electrónicos.	114
IV.-2.b. Teoría de las capas margina- les en adsorción química. .	118
IV.- 3. SEMICONDUCTIVIDAD Y ACTIVIDAD CA- TALITICA.	127
IV.- 4. LOS SISTEMAS $ZnO-Cr_2O_3$ y $ZnO-Cr_2O_3-$ K_2CrO_4	139
IV.-4.a. ZnO y $ZnO + K_2CrO_4$	139
IV.-4.b. Cr_2O_3	143
IV.-4.c. Los sistemas $ZnO - Cr_2O_3$ y $ZnO-Cr_2O_3-K_2CrO_4$	145
IV.-5. RELACIONES CONDUCTIVIDAD - ACTIVI- DAD EN EL SISTEMA $ZnO-Cr_2O_3-K_2CrO_4$.	147

IV.-5.a. Influencia del contenido en Cr_2O_3	pág. 147
IV.-5.b. Influencia del contenido en K_2CrO_4	155
IV.-5.c. Influencia de la tempera- tura de sinterización. . .	156
IV.-5.d. Variaciones de la conducti- vidad a temperatura cons- tante.	157
IV.-5.e. Influencia del gasto de isopropanol	159
IV.-5.f. Resumen de los resultados y discusión conjunta . . .	160
IV.-6. DISCUSION DEL MECANISMO PROPUESTO POR HAUFFE PARA LA DESHIDROGENACION DEL ISOPROPANOL SOBRE ZnO	170

<u>CONCLUSIONES</u>	174
-------------------------------	-----

BIBLIOGRAFIA

I.- INTRODUCCIÓN

En el estudio de los procesos catalíticos cada vez se centra más nuestra atención hacia interpretaciones electrónicas del mecanismo de la catálisis a expensas de interpretaciones puramente geométricas. La aplicación del conocimiento relativo a la estructura electrónica de los sólidos a su comportamiento en la quimisorción y en la catálisis, es una extensión lógica del hecho de que el comportamiento químico de las moléculas está determinado por el número y esquema energético que caracteriza a sus orbitales electrónicos.

Según Taylor (1): "El catalizador mismo más bien que las reacciones que tienen lugar sobre él parece el objetivo principal en los años próximos". Para este estudio del catalizador se ponen en juego, por una parte los métodos físicos de medida y por otra el conjunto de conocimientos que constituyen la fisicoquímica del estado sólido, en un intento de poner en relación las propiedades de los sólidos con su comportamiento como catalizadores frente a determinadas reacciones.

Si se admite que en el proceso catalítico tiene lugar un cambio de electrones entre el sustrato y el catalizador, parece inmediato que una de las magnitudes

físicas del catalizador que ha de estar más directamente ligada con su actividad catalítica, ha de ser su conductividad eléctrica.

Goldschmidt, 1927 (2) y Russell, 1926 (3), fueron posiblemente los primeros que relacionaron la actividad catalítica con la conductividad eléctrica. Roginskii y Schultz, 1928 (4), destacaron la importancia de consideraciones electrónicas y Rideal y Wansbrough - Jones, 1929 (5), relacionaron el trabajo de extracción en metales con la energía necesaria para su oxidación. Brewer, 1928 (6), Schmidt, 1933 (7) y Nyrop, 1935 (8) propusieron que la superficie debía de ser capaz de efectuar la ionización de las especies adsorbidas en algunos procesos catalíticos. Lennard-Jones, 1932 (9), en su teoría de la quimisorción sobre superficies metálicas, consideró la posibilidad de formación de enlaces covalentes, por aparearse un electrón de valencia del átomo adsorbido y un electrón de la banda de conducción del metal sobre el que tiene lugar la adsorción.

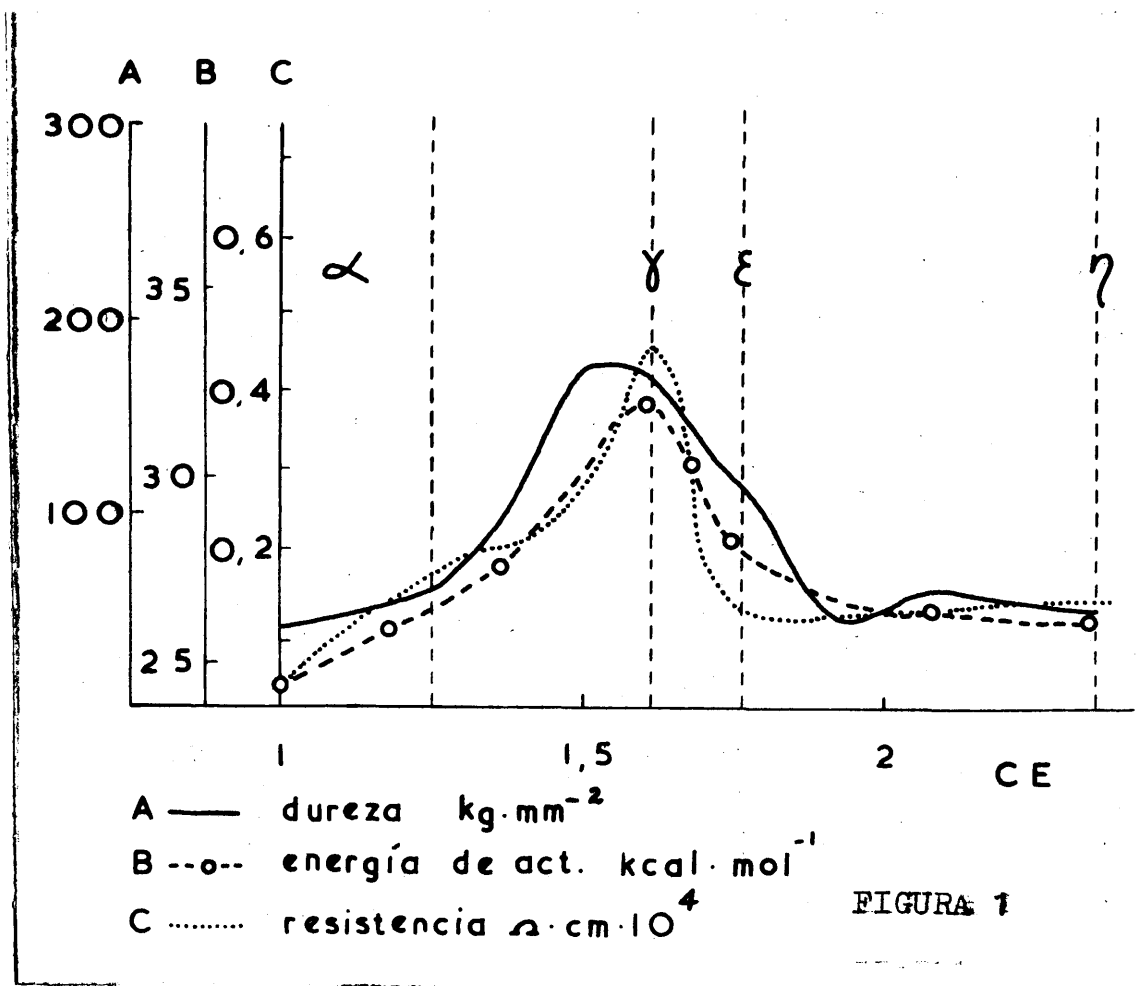
Sin embargo, los primeros trabajos que se ocupan de una forma sistemática del estudio de la posible relación entre conductividad eléctrica (estructura electrónica) y actividad catalítica se deben a G.M. Schwab y colaboradores (10). En un trabajo presentado en la Discusión de la Faraday Society de 1950, sobre catálisis heterogénea (11), Schwab expone los resultados de sus investigaciones encaminadas al estudio de la relación entre estructura electrónica y actividad catalítica de una serie

de aleaciones que catalizan la reacción de descomposición del ácido fórmico en fase de vapor.

Como es sabido, desde el punto de vista de la conductividad eléctrica pueden dividirse los catalizadores en tres grandes grupos:

- a) Metales
- b) Semiconductores
- c) Aisladores

El hecho de que de estos tres tipos fundamentales Schwab estudiara precisamente los metales, que no son los más importantes, se debe a una serie de ventajas de orden experimental que se discutirán más adelante.



Según se desprende de los trabajos de la escuela de Schwab, la energía de activación del proceso catalítico y la resistencia eléctrica de la aleación, representadas frente a las concentraciones electrónicas de las fases existentes en las aleaciones conducen a curvas que pueden superponerse aplicando el factor de corrección de escalas apropiado, Fig. 1.

Según Schwab la explicación es la siguiente: Al ir llenándose la correspondiente zona de Brillouin, la aleación se va haciendo menos conductora, esto es, R , resistencia específica ($\Omega \text{ cm}$) de la aleación, aumenta al llenarse las zonas de Brillouin.

Al mismo tiempo, si consideramos que en la reacción estudiada ha de pasar un electrón del ácido fórmico al metal, parece lógico que esto sea tanto más difícil cuantos más electrones tenga éste, o dicho en otras palabras, al ir llenándose las zonas de Brillouin la energía de activación para la descomposición del ácido fórmico aumentará.

De acuerdo con Schwab parece lo más probable que los dos protones de la molécula de ácido fórmico ocupen lugares exteriores de la red en la superficie del catalizador, mientras que sus electrones se disuelven en el gas electrónico del metal. Esta descripción del estado activado en la deshidrogenación (y por tanto en la hidrogenación) está completamente de acuerdo con las ideas generalmente aceptadas para la disolución y adsorción activada del hidrógeno. Al mismo tiempo da una interpretación concreta,

con base experimental, del concepto del enlace homopolar sustrato-catalizador, suponiendo un compartimiento de los electrones del sustrato.

Como consecuencia de los trabajos de Schwab y colaboradores, se desprenden las siguientes conclusiones:

- 1).- Las reacciones donadoras de electrones se ven favorecidas por un catalizador con niveles libres en el retículo.
- 2).- Las reaccionesceptoras de electrones se ven favorecidas por un catalizador con electrones libres.

Con posterioridad a los trabajos de Schwab han aparecido los de Couper y Eley (12), Gremer y Kerber (13), Dowden (14) y Dowden y Reynolds (15), entre otros, que estudian la relación entre la conductividad eléctrica y la actividad catalítica en metales.

A la vista de la importancia creciente de los semiconductores como catalizadores, por sus ventajas sobre los metales, se vió en seguida la importancia que tendría poder extender estas ideas, apuntadas para los metales y aleaciones, al dominio de los óxidos semiconductores y sus mezclas.

Después de ensayos infructuosos como el de Wagner (16), se han encontrado hechos experimentales que confirman la posibilidad de generalizar la relación entre conductividad eléctrica y actividad catalítica. Como ejemplo tenemos el hecho de que una reacción donadora tal como la descomposición del peróxido de nitrógeno transcurre muy rápidamente sobre óxidos semiconductores por defecto de

electrones (17).

Con posterioridad, Garner, Dowden y García de la Banda (18), abordaron el estudio de una posible relación, análoga a la encontrada por Schwab para las aleaciones, entre la conductividad eléctrica y la actividad catalítica de semiconductores. En este trabajo se estudió la deshidrogenación del alcohol isopropílico a acetona e hidrógeno, sobre catalizadores mixtos $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, midiéndose la conductividad de las distintas muestras en forma de pastillas, a distintas temperaturas en el intervalo 300 - 550° C, en vacío y en atmósfera de aire y de hidrógeno.

Los resultados experimentales no mostraron ninguna relación entre la energía de activación de la reacción sobre los diferentes contactos y su conductividad eléctrica en ninguna de las atmósferas estudiadas, en contra de lo que era presumible por los resultados de Schwab. En cambio hay un claro paralelismo entre la conductividad en atmósfera de hidrógeno y la actividad específica de los distintos catalizadores como puede verse en las figuras 2 a y 2 b.

Durante estas experiencias se comprobó que la conductividad eléctrica es sensible al cambio de atmósfera con una rapidez extraordinaria. Por ejemplo, si tenemos una pastilla en vacío, a una cierta temperatura, e introducimos en el aparato una cantidad de hidrógeno muy inferior a la necesaria para dar una presión de 1 tor, se produce un cambio en la conductividad, muy difícil de seguir experimentalmente por su gran rapidez, y que para algunas pastillas es del orden de varias potencias de diez. Este hecho ha sido apreciado por numerosos investigadores (véase 19)

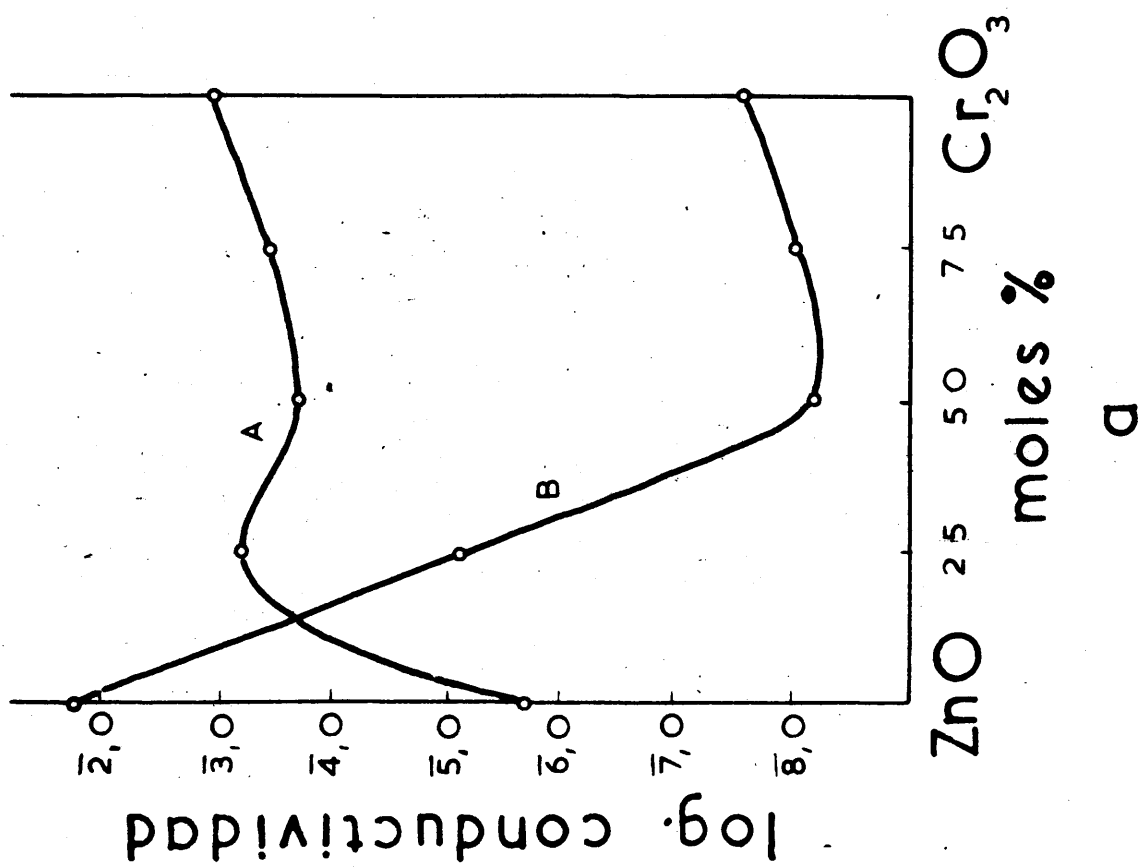
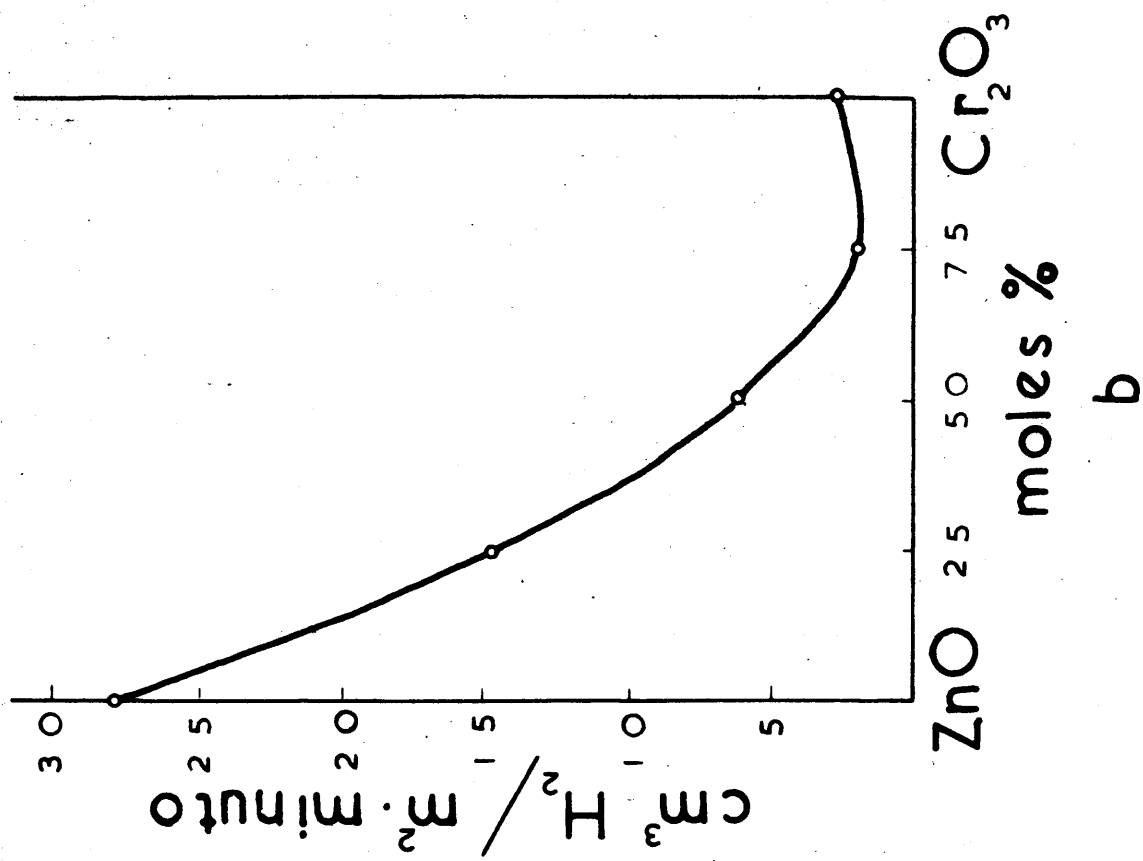


FIGURA 2

y fué objeto de un estudio sistemático a partir de 1946 por Gray y colaboradores, en Bristol.

A la vista de estas experiencias es fácil darse cuenta de que por ser la conductividad que medimos conductividad superficial y depender ésta en forma acusadísima de la atmósfera (y presión parcial) en que verifiquemos las medidas, la mejor manera de intentar comparar la actividad catalítica con la conductividad eléctrica sería midiendo la conductividad de una pastilla que está actuando como catalizador, esto es, que se halla en una atmósfera que contiene isopropanol y sus productos de descomposición, a las presiones parciales de trabajo. Como normalmente junto a la deshidrogenación aparece también deshidratación, los productos de reacción son principalmente: acetona, propileno, hidrógeno y agua.

Al mismo tiempo se pensó que era interesante estudiar la influencia del potasio (añadido en forma de cromato) en los catalizadores mixtos $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$. El pensar que el potasio pudiera tener una influencia de interés fué debido a los resultados publicados por Vissier (20), según los cuales el tanto por ciento de conversión en la ciclación del heptano normal, que evidentemente ha de ser una deshidrogenación seguida de una ciclación, se ve muy favorecida por la presencia de potasio en la proporción de 12 átomos de potasio por 100 átomos de cromo.

Por tanto el planteamiento del trabajo fué el siguiente:

OBJETO : Tratar de extender las conclusiones de los trabajos de Schwab, al campo de los semiconductores.

REACCIÓN: Deshidrogenación de alcohol isopropílico.

CONTACTO : Catalizadores mixtos $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ con cantidades variables de K_2CrO_4 .

TEMPERATURA: 300 - 550° C.

PRESIÓN: La atmosférica (≈ 710 tor)

TECNICA EXPERIMENTAL: Conseguir un dispositivo que nos permitiera medir la conductividad eléctrica de las pastillas, durante su trabajo como catalizadores.

Desde el año 1953, durante el desarrollo de la parte experimental de este trabajo, han ido apareciendo una serie de publicaciones sobre la relación entre estructura electrónica y actividad catalítica de los semiconductores, que discutiremos en el apartado IV - 3. Sin embargo, y con el sólo objeto de dar una idea de la importancia actual de este tema de trabajo, que puede decirse constituye el problema básico que tiene planteado en la actualidad el estudio teórico de la catálisis heterogénea, diremos que en el volumen VII de *Advances in Catalysis*, correspondiente al año 1955, cinco de los ocho artículos de que consta, se hallan dedicados a cuestiones íntimamente relacionadas con la

interpretación electrónica de la actividad catalítica, y de ellos, uno se refiere a metales y cuatro a semiconductores.

Desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas, el proceso que la industria emplea en la actualidad para la preparación de acetona, consiste precisamente, en la deshidrogenación de isopropanol, obtenido por hidratación de propileno, subproducto de la industria petrolífera. El catalizador empleado en algunas factorías, concretamente en la División Billingham de la I.C.I., está constituido por : 100 moles de ZnO + 25 moles de Cr_2O_3 .

II . - PORTE EXPERIMENTAL

II.- 1 .- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

Una de las dificultades principales en estudios teóricos sobre catálisis procede de que es casi imposible preparar dos catalizadores que presenten las mismas propiedades catalíticas, aun cuando se siga en su preparación un mismo método, ya que pequeñas variaciones, por ejemplo en el tamaño de la mufla empleada en el tratamiento térmico o en la velocidad de calefacción hasta alcanzar la temperatura de sinterización (21), pueden causar diferencias esenciales en dichas propiedades. Por ello nosotros preparamos de cada tipo de catalizador cantidades suficientes para no tener que repetir su preparación, y estar seguros, dentro de lo posible, de la homogeneidad del producto y de la constancia de sus propiedades.

II.-1.a.- Selección de las composiciones.

En la serie de catalizadores $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ se seleccionaron las composiciones que se detallan en la Tabla I, en la que se indica la denominación de estos catalizadores, que será la que se utilice en el resto del trabajo.

Teniendo en cuenta los resultados de Vissier (20), para los catalizadores que contienen potasio, se selecciona-

con las concentraciones de 8, 12 y 16 átomos de potasio por 100 átomos de cromo, salvo en el caso del catalizador A, en el cual se añadieron por 100 átomos de cino.

TABLA I

Denominación	Composición
A	ZnO puro
B	75 moles de ZnO + 25 moles de Cr_2O_3
C	50 moles de ZnO + 50 moles de Cr_2O_3
D	25 moles de ZnO + 75 moles de Cr_2O_3
E	Cr_2O_3 puro

En la Tabla II se especifican las distintas denominaciones adoptadas para los catalizadores que contienen potasio.

TABLA II

Catalizador base	Átomos de potasio por 100 átomos de cromo (1)		
	B	12	16
A	A ₁	A ₂	A ₃
B	B ₁	B ₂	B ₃
C	C ₁	C ₂	C ₃
D	D ₁	D ₂	D ₃
E	E ₁	E ₂	E ₃

(1) o per 100 átomos de cino para el catalizador A

II.- 1.b.- Reactivos empleados en la preparación de los catalizadores.

Los productos empleados en la preparación de los distintos catalizadores fueron los siguientes:

ZnO . "Analar", reactivo para análisis, de la casa B.D.H., cuyos límites máximos de impureza son:

Materia insoluble en ácidos	0
Cloruros (Cl)	0,002 %
Sulfatos (SO ₄)	0,01 %
Carbonatos ... Conforme con ensayos "Analar"	
Zn metálico .. Conforme con ensayos "Analar"	
Plomo (Pb)	0,01 %
Hierro (Fe)	0,0005 %
Materia oxidable (O)	0,002 %
Arsénico (As ₂ O ₃)	0,0005 %

NO₃H . Reactivo para análisis de la casa Merck.
d = 1,40

(NO₃)₃ Cr. 9 H₂O , Reactivo de Laboratorio de la casa B.D.H., cuyos límites máximos de impurezas son:

Alcalis (Na)	no más que	0,2	por ciento
Cloruros (Cl)	" "	0,003	"
Hierro (Fe)	" "	0,05	"
Sulfatos (SO ₄)	" "	0,01	"

NH₄OH. - Reactivo para análisis de la casa: Marek.

d = 0,910 = 24° Bé

CrO₄K₂ . - Reactivo para análisis de la casa "Malin-
ekredit" cuyos límites máximos de impure-
zas son :

Calcio (Ca) 0,005 %

Cloruros (Cl) 0,005 %

Alcali libre permitido

Materia insoluble 0,005 %

Sodio (Na) 0,01 %

Sulfato (SO₄) 0,05 %

II.- 1.e .- Método de preparación de los catalizadores.

Catalizador A.- El catalizador A, ZnO puro, se preparó precipitando Zn(OH)₂ de una solución de (NO₃)₂Zn (obtenido por disolución de ZnO en NO₃H), con NH₄OH. El Zn(OH)₂ obtenido se lavó cuidadosamente con agua destilada hirviendo hasta que las aguas de lavado estaban exentas de NO₃'; seguidamente se desecó en corriente de aire a 100° C, y se descompuso a 400° C, durante 4 horas para obtener el ZnO.

Catalizadores B, C y D.- Se obtuvieron por coprecipitación de los hidróxidos, a partir de mezclas en proporciones adecuadas, de (NO₃)₂Zn y (NO₃)₃Cr. Esta precipitación se hizo con NH₄OH.

Las soluciones empleadas fueron:

Solución 1.- Disolución 0,5 M de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$, preparada por dilución con agua, a partir de una disolución de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$, valorada por gravimetría.

Solución 2.- Disolución 0,25 M de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$, preparada por dilución de una solución de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$, previamente valorada (21) y obtenida disolviendo ZnO en NO_3H .

La conveniencia de usar estas concentraciones se observa inmediatamente, ya que para preparar los distintos catalizadores se necesitan relaciones de volúmenes muy sencillas como puede verse en la Tabla III.

TABLA III

Catalizador	Solución 1	Solución 2
B	1000 cm ³	3000 cm ³
C	2000 "	2000 "
D	3000 "	1000 "

Antes de la valoración de la disolución concentrada necesaria para la preparación de la solución 1, se eliminaron las trazas de Fe^{+++} que pudiera contener por medio de una precipitación previa con una cantidad muy pequeña de NH_4OH diluido y subsiguiente filtrado.

El valor del pH para la coprecipitación ha de regularse cuidadosamente, ya que a pH inferior a 7,8 no precipita completamente el $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y a pH inferior a 9,5 no

precipita completamente el $\text{Cr}(\text{OH})_3$. En nuestro caso la precipitación se llevó a cabo a un pH aproximado de 10.

En todos los casos la precipitación se efectuó en caliente con una agitación muy fuerte. Los precipitados, una vez filtrados, se lavaron cuidadosa y repetidamente con agua destilada hirviendo hasta eliminación del NO_3^- en las aguas de lavado. Logrado esto, se secaron a 100°C en corriente de aire y se descompusieron los hidróxidos a 400°C durante 4 horas.

Catalizador E.- Se preparó siguiendo el método ya descrito, a partir de una solución de $(\text{NO}_3)_3\text{Cr}$ de la que previamente se había eliminado el Fe^{+++} que pudiera contener. El $\text{Cr}(\text{OH})_3$ fué lavado, secado a 100°C y descompuesto, para dar Cr_2O_3 , durante 4 horas a 400°C .

Catalizadores A₁, A₂ .. B₁, B₂.. etc., - Todos los catalizadores que contienen potasio, se obtuvieron mezclando la cantidad adecuada de los catalizadores A, B, C, D, y E finamente pulverizados, con una solución 0,2 M de CrO_4K_2 , evaporando esta solución lentamente y agitando, con lo cual se obtiene un catalizador con la composición adecuada.

En la Tabla IV se indican las cantidades de catalizador en gramos, y el número de cm^3 de solución 0,2 M de CrO_4K_2 usados en la preparación de estos catalizadores.

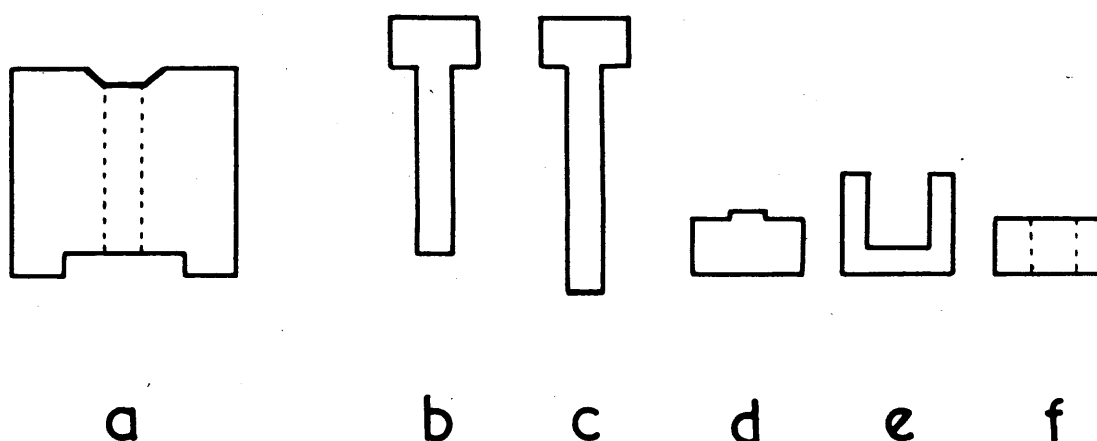
TABLA IV

Catalizador empleado	Nº de gramos de cataliza- dor	Nº de c.c. de solución 0,2 M de CrO_4K_2 .	Cataliza- dor obte- nido.
A	20	49,15	A ₁
A	20	73,75	A ₂
A	20	98,30	A ₃
B	15	15,75	B ₁
B	15	24,15	B ₂
B	15	32,90	B ₃
C	17	46,50	C ₂
C	17	30,35	C ₁
C	17	63,34	C ₃
D	17	39,55	D ₁
D	17	60,57	D ₂
D	17	82,50	D ₃
E	16	43,85	E ₁
E	16	67,20	E ₂
E	16	91,50	E ₃

Todos los catalizadores preparados fueron desecados a 100° C, calentados durante 4 horas a 400° C, pulverizados y tamizados, y el polvo entre 150 y 200 B.S.S. fué comprimido en pastillas cilíndricas.

II.-1.d.- Preparación y sinterización de las pastillas.

El polvo de los catalizadores, previamente tamizado, se comprimió en una matriz de acero especial a (fig. 3) de 0,51 cm. de diámetro interno sometiendo-las a una presión de 4.500 Kg/cm².



Escala 1:1

FIGURA 3

El método empleado para la fabricación de las pastillas consiste en lo siguiente:

Se coloca la pieza d en la parte inferior de la matriz a, se introduce la cantidad conveniente de polvo del catalizador en el taladro de dicha matriz y se comprime con el punzón b hasta la presión requerida.

Una vez alcanzada ésta, se sustituye la pieza d, por la e, en cuyo fondo se ha colocado una pequeña capa de algodón, y por nueva compresión sobre el punzón b se expulsa la pastilla que queda recogida en la pieza g.

En el caso, bastante frecuente, de que el punzón b quede fuertemente adherido a la matriz a, se coloca en la parte inferior de ésta la pieza f, y utilizando el punzón g se procede a la expulsión, por compresión, del punzón b.

En el caso de catalizadores ricos en Cr_2O_3 y debido a la gran dureza de este óxido, presenta grandes dificultades la obtención de pastillas suficientemente perfectas para permitir medidas de conductividad; esta dificultad puede salvarse recubriendo el punzón y las paredes internas de la matriz de una ligera capa de grafito.

Aun cuando no es un dato de importancia, ya que las actividades se refieren a gramo o metro cuadrado y las conductividades se expresan en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, la altura de las pastillas osciló entre los 0,5 y 0,7 cm.

Un grupo de pastillas, del orden de 10, de cada uno de los catalizadores fué sinterizado en atmósfera de aire y durante 4 horas, a las temperaturas de 600°, 800° y 1.000° C.

II.-2.- MEDIDAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

El aparato es similar al usado por Schwab (11) adaptado para este tipo de medidas (18) y se halla representado en la figura 4. Consta en esencia de las siguientes partes:

a) Un dispositivo capilar A (fig. 4) para regular el gasto de isopropanol que pasa a través de la cámara de catálisis. Para que el gasto de isopropanol que fluye hacia el hervidor a través de un capilar determinado sea constante, se requiere que también lo sean el nivel del alcohol y su temperatura. Con objeto de que el isopropanol se mantenga siempre al mismo nivel F, se vierte el isopropanol gota a gota por una bureta G, cuyo gasto se regula de forma que sea ligeramente superior al del capilar, y el ligero exceso se va eliminando por el conducto D al depósito C, que de tiempo en tiempo se vacía. La constancia de temperatura se logra introduciendo los capilares en un vaso Dewar con hielo fundente. El dispositivo consta de tres capilares, que pueden funcionar independientemente o combinados entre sí. El gasto de los tres capilares es respectivamente: $0,165 \text{ cm}^3/\text{minuto}$; $0,288 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ y $0,611 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ y su combinación permite usar siete gastos diferentes.

b) Un hervidor I (fig. 4) que vaporiza la cantidad total de isopropanol que llega a él, con lo

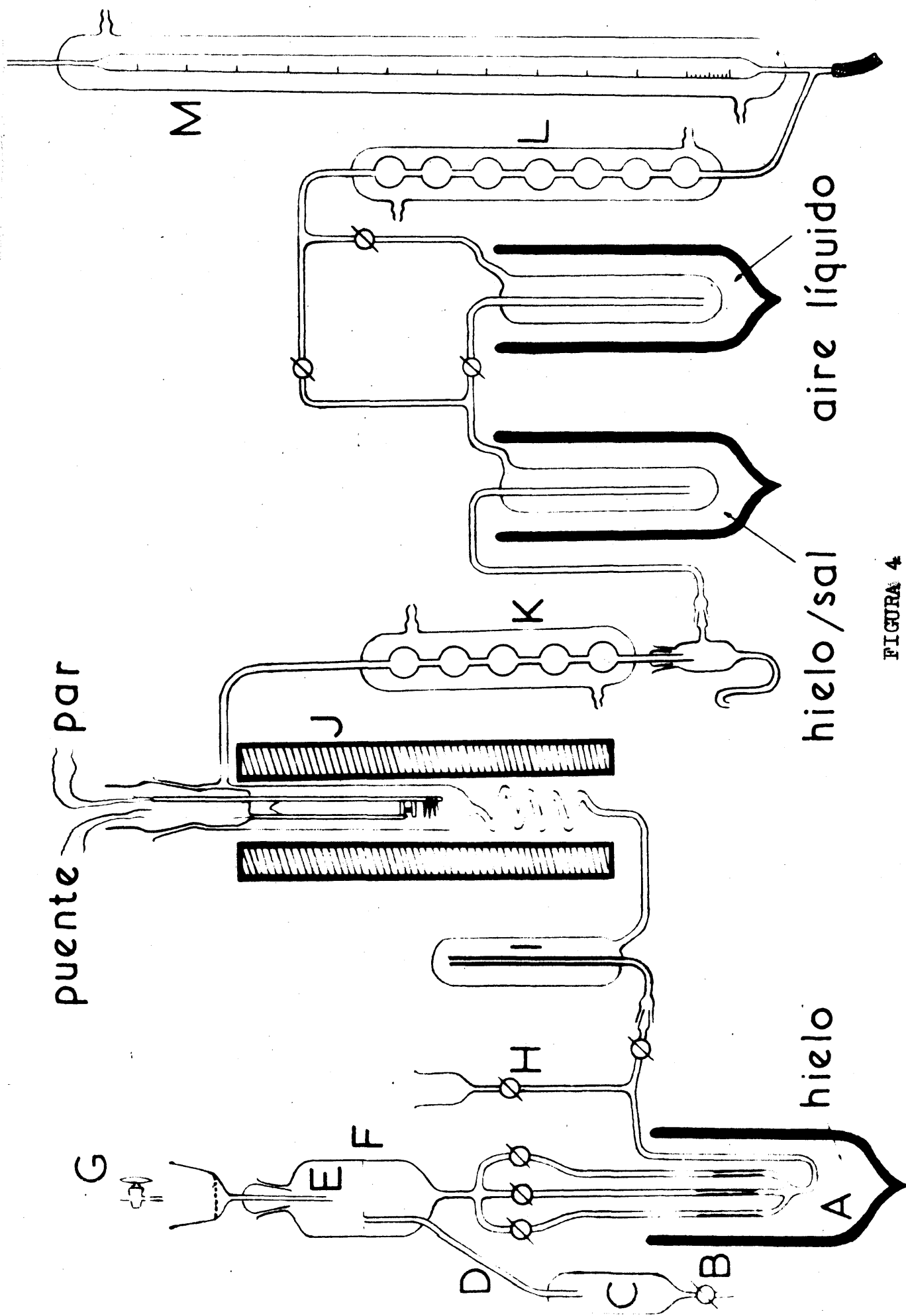


FIGURA 4

cual se obtiene flujo constante de vapor de isopropanol en el interior del aparato.

La entrada de isopropanol líquido se hace por la parte inferior del capilar, y el arrollamiento que suministra la calefacción eléctrica (regulable según el gasto que se emplee) se ha hecho de tal forma que al ir aproximándose las espiras hacia la parte superior se obtiene un gradiente de temperatura en el interior del hervidor, creciente al acercarse a la parte alta del mismo, tal que, para un determinado flujo de isopropanol y una determinada intensidad de corriente, el isopropanol hierve suavemente a una altura determinada. Este tipo de hervidor permanece estable durante períodos de tiempo muy largos siempre que no haya variaciones grandes de tensión en la corriente de alimentación del arrollamiento de calefacción.

La puesta a punto de este tipo de hervidor fué laboriosa, habiéndose probado con anterioridad varios tipos (goteo sobre virutas de cobre calentadas, hervidores de nivel constante en tubo ancho, deslizamiento de flujos constantes por espirales con gradientes de temperatura apropiados etc..), en todos los cuales se producían vaporizaciones bruscas, discontinuas, análogas a pequeñas explosiones, que originaban grandes dificultades en la medida experimental de los rendimientos. Hay que tener en cuenta que la dificultad aparece precisamente cuando se trata de flujos pequeños de vapor y cuando se necesita alcanzar una preci-

si3n moderada. Con nuestro dispositivo, teniendo mucha precauci3n en la limpieza de la parte de vidrio, filtrado de isopropanol etc., se logra una precisi3n del orden del 1 %.

c) Un horno J, cuyo n3cleo est3 formado por un tubo de hierro de paredes gruesas con objeto de mantener constante la temperatura a todo lo largo de la c3mara de cat3lisis. Sobre este tubo se pusieron primeramente unas capas de papel de amianto y luego un arrollamiento de "Nichrome" que cubr3a toda la longitud del cilindro. Con objeto de corregir posibles ca3das de tempe-

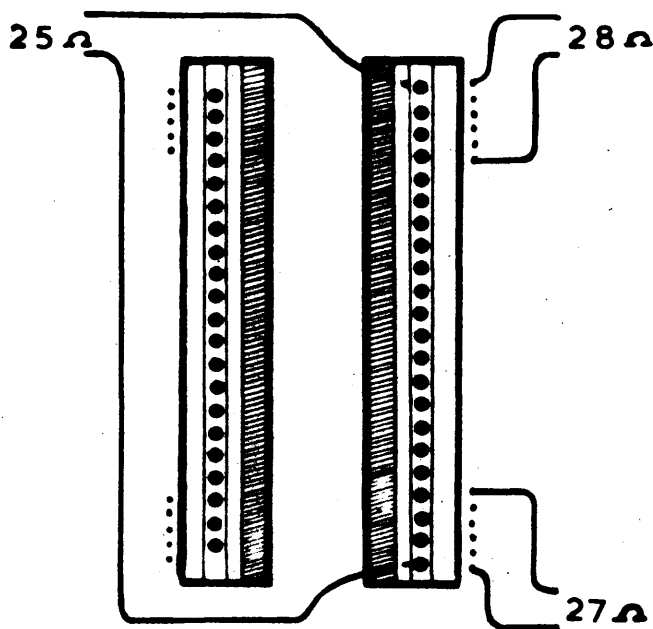


FIGURA 5

ratura cerca de los extremos del tubo, se pusieron dos arrollamientos suplementarios en ambos extremos, con

alimentación independiente del arrollamiento principal.

La disposición y valores de la resistencia de estos arrollamientos puede verse en la figura 5.

El "Nichrome" empleado tenía las siguientes características : diámetro, 0,32 mm., resistencia 13,94 ohmios por metro, siendo su máxima temperatura de trabajo 1000° C.

El aislamiento térmico con el exterior se logró mediante borra de amianto en una capa de unos 10 cm.

La medida de temperatura se hizo con un par termoelectrico de chromel - aluminel (Aleaciones T₁ y T₂ (0,193 mm. de diámetro) Nº 36 de British Driver-Harris Co. Ltd.) que se introduce según puede verse en las figuras 4 y 6, en el interior del horno y precisamente a la altura de las pastillas que actúan como catalizador. Las diferencias de potencial se midieron con un milivoltímetro Siemens ϕ Halske cuidadosamente calibrado frente a un potenciómetro Vernier de Cambridge Instruments Co. Ltd. ,Inglaterra. En el milivoltímetro que nosotros utilizamos la precisión en la lectura es del orden de 0,02 milivoltios, que corresponden para este aparato y el par usado a \simeq 0,5° C.

Durante la realización del trabajo se vió que se obtenía una gran constancia de temperatura a lo largo de todo el horno, sin necesidad de usar los arrollamientos auxiliares de los extremos del mismo. Por ello sólo se usó el arrollamiento general regulando la intensidad de corriente que pasaba a su través con un autotransformador "Standard" de 2 Kw y un amperímetro Siemens ϕ Hals-

ke de 0 a 5 amperios graduado en décimas y en el que podrían apreciarse con comodidad 0,025 amperios.

d) Precalentador y tubo de reacción. En el interior del horno descrito en el apartado c) se encuentran situados: una espiral que actúa de precalentador, para conseguir que los vapores de isopropanol alcancen la temperatura de la experiencia, y el tubo de reacción (todo ello construido en vidrio Pyrex), en cuyo interior y además del dispositivo empleado en la medida de la conductividad que se describirá al detallar dichas medidas, va colocada una cestilla de vidrio d (fig. 6) que contiene un cierto número de pastillas del catalizador, que tienen por misión hacer que la influencia debida a la acción de las partes metálicas del aparato situadas en la cámara catalítica (electrodos de platino etc.) sea del orden de los errores experimentales.

e) Dispositivo de análisis de los productos de la reacción.- Los gases, una vez atravesada la cámara de reacción pasan a un refrigerante K (fig. 4) donde se condensan el isopropanol, acetona y agua en su casi totalidad; seguidamente pasan por una trampa con mezcla frigorífica hielo-sal donde se eliminan los restos de dichos productos que no se hubiesen condensado, quedando únicamente propileno (producto de la reacción de deshidratación) e hidrógeno (producto de la deshidrogenación).

Esta mezcla de gases puede pasarse bien direc-

tamente al medidor de gastos, en cuyo caso se obtiene la suma de hidrógeno más propileno producido, bien a través de una trampa con aire líquido, en la que se condensa el propileno, quedando solamente el hidrógeno. En ambos casos los gases pasan a través de un refrigerante L (fig.4) usado como precalentador, que eleva su temperatura a la del agua de la camisa del medidor de gasto y finalmente a éste. El medidor de gasto consta de una bureta de 50 cm^3 graduada en décimas de centímetro cúbico M (fig. 4), con una camisa exterior de agua de temperatura conocida. Al avanzar el gas se forma una burbuja de jabón que se desplaza a lo largo de la bureta, midiéndose con un cronómetro el tiempo que tarda en desprenderse una determinada cantidad de gas, con lo que se obtiene el desprendimiento de hidrógeno o de propileno en $\text{cm}^3/\text{minuto}$. Una elección apropiada del número de centímetros cúbicos medidos permite obtener una precisión en la medida del hidrógeno del orden del 2 % y en la medida del propileno del orden del 15 %. Este error se debe a que la cantidad de propileno se halla por diferencia entre dos medidas, ambas con un 2 % de error y además se produce en cantidad bastante menor que el hidrógeno.

II.-3 .- MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA .

La medida de resistencia de semiconductores presenta mayores dificultades experimentales que la de metales y aleaciones debido a la dificultad de obtener contactos suficientemente buenos. En nuestro caso estas dificultades se ven aumentadas por la necesidad de seguir las variaciones de resistencia a lo largo de un intervalo relativamente grande de temperaturas (300 - 550° C).

En las medidas con semiconductores, mezclas de $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ efectuadas por Garner, Dowden y García de la Banda (18) se empleó un dispositivo que permitía la medida con gases, pero no con vapores orgánicos, condensables a la temperatura ambiente. Por ello el primer problema con que nos enfrentamos fué el proyectar un dispositivo de sujeción de una pastilla cilíndrica de un semiconductor, entre dos electrodos de platino, que proporcionase contactos suficientemente buenos y fuese insensible a variaciones de temperatura en un amplio intervalo, pudiendo trabajar todo el dispositivo en el interior del horno, a la temperatura requerida.

El circuito de medida consta, pues, del dispositivo de sujeción de la pastilla y de un puente para la medida de resistencia, partes que describiremos a continuación.

II.- 3.a .- Dispositivo de sujeción de las pastillas.

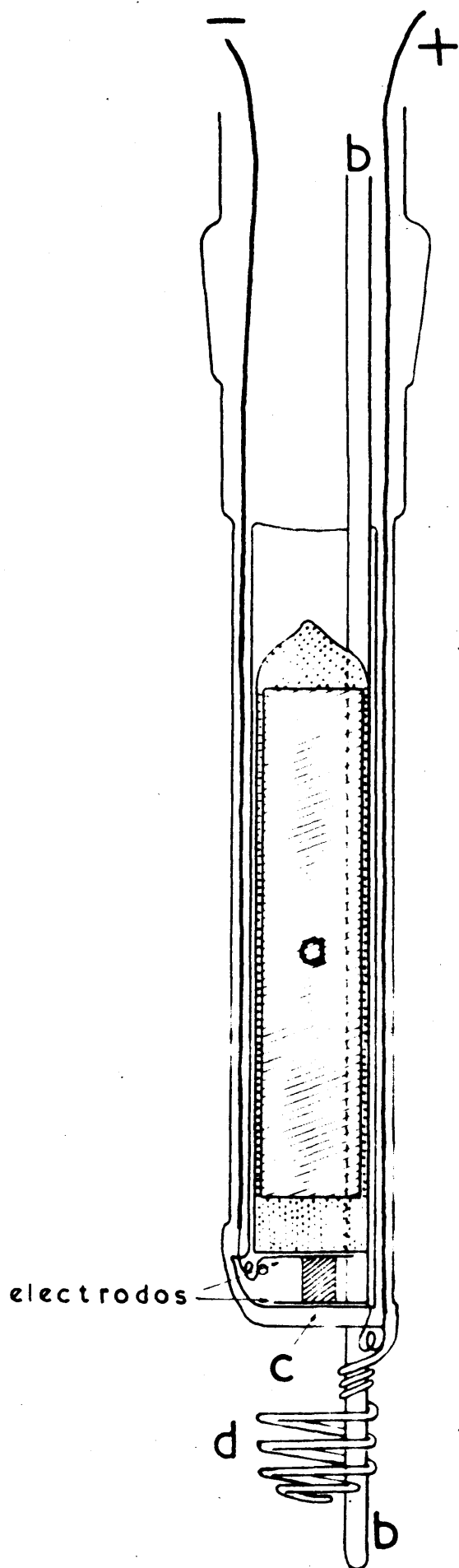


FIGURA 6

Su colocación en el aparato puede verse en la figura 4, y su detalle en la figura 6; consta de las siguientes partes:

a) Dos electrodos de platino, conectados a través de unas soldaduras platino-vidrio con la parte externa del circuito de medida y entre los cuales se coloca la pastilla del catalizador cuya conductividad interesa medir.

b) Un cilindro de hierro a colocado en el interior de un tubo de vidrio perfectamente cerrado, cuya parte inferior ha sido cuidadosamente esmerilada hasta conseguir una cara plana normal al eje del cilindro. El cilindro de hierro puede deslizarse en sentido vertical guiado por tres tubos de vidrio, dos de ellos capilares que permiten el paso de los hilos de platino que conectan los electrodos y el tercero que lleva en su interior el par termoelectrónico b.

c) Una lámina de vidrio plana g soldada normalmente a los tubos verticales, sobre la cual se apoya el electrodo inferior, y que soporta la pastilla y el peso del cilindro de hierro.

Todo este dispositivo se halla en el interior del horno eléctrico con cuidadosa regulación ($\pm 2^\circ \text{C}$), con el que se pueden efectuar medidas hasta 550°C . Todas las partes de vidrio introducidas en el horno han sido construídas en "Pyrex".

II.- 3.b .- Circuito del puente.

La resistencia eléctrica entre los electrodos de platino se mide con un puente de corriente alterna que usa como instrumento de cero un tubo de rayos catódicos. Este puente permite medidas de conductividad en el intervalo de 100 a $10^{-8} \Omega^{-1}$ con una precisión, variable según la zona de conductividades, pero siempre superior al 5 %.

Consta este puente de cuatro partes principales: un puente de Wheastone propiamente dicho, un amplificador de 50 c/seg., el indicador de cero y la fuente de alimentación.

El puente (fig. 7) está formado por un par de brazos conocidos R_1 y R_2 que permiten variar el factor de multiplicación de la lectura y va desde 10^{-3} a 10^3 ; el otro par de brazos lo constituye uno la R_x y el otro un "Helipot" de la Beckman Helipot Corporation U.S.A.

En el puente puede emplearse, bien un Helipot de $10^3 \Omega$ o uno de $10^5 \Omega$ lo que permite, escogiendo convenientemente la relación de brazos R_1/R_2 , un margen muy amplio de medida que va aproximadamente de 10^{-1} a 10^7 ohmios con precisión del orden del 2 % y de 10^{-2} a 10^8 con precisión del orden de 4 - 5 %.

El puente opera con una tensión de 12 V que se obtiene del transformador T_2 , el cual a su vez se alimenta del transformador principal T_1 .

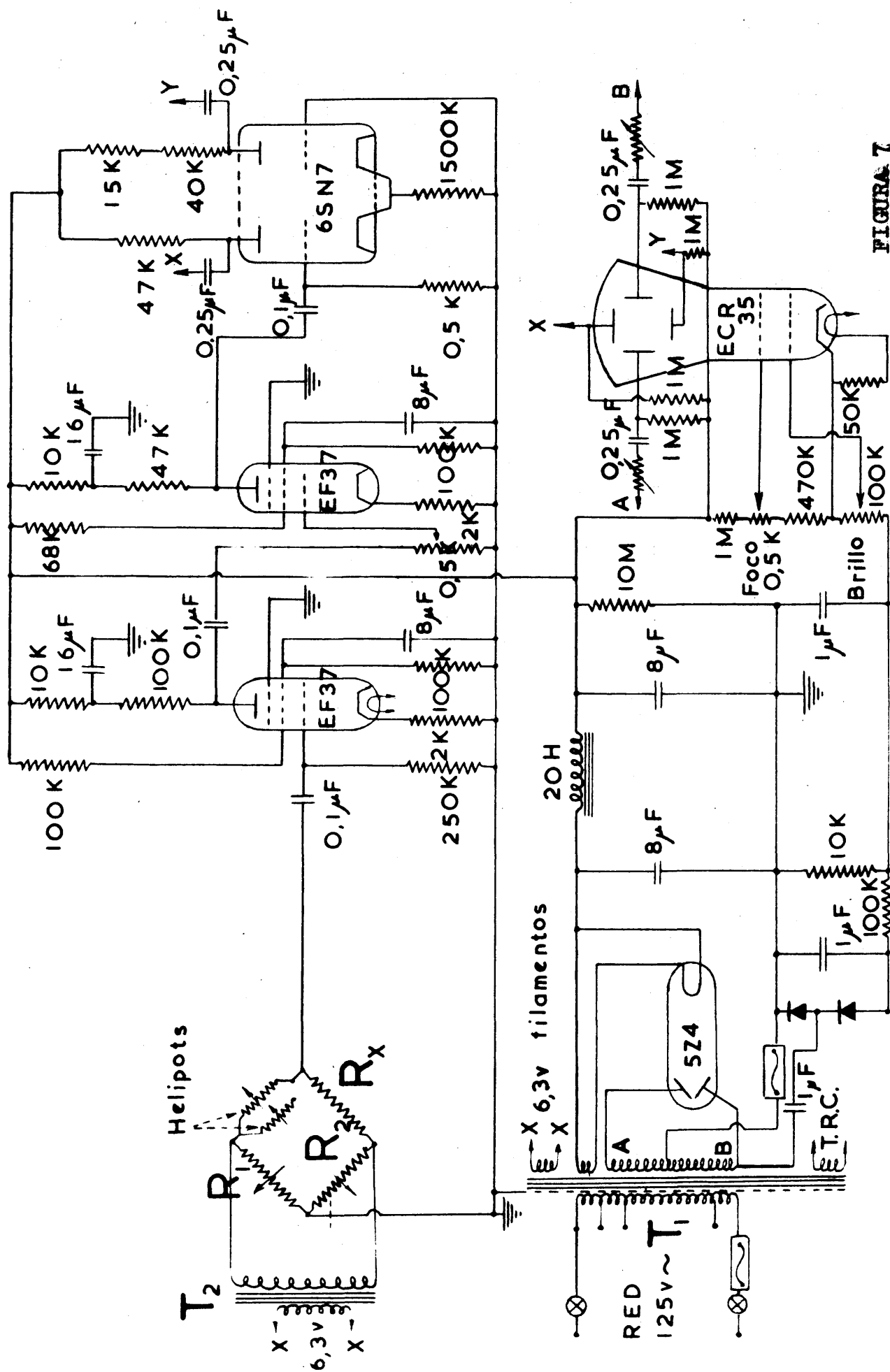


FIGURA 7

La tensión desarrollada en los brazos del puente (cuando no está equilibrado, ya que cuando lo está, esta tensión es prácticamente igual a 0) es conducida al amplificador, y una vez amplificada convenientemente la tensión es aplicada al par de placas (deflectores verticales) del tubo de rayos catódicos; el par de placas horizontales es alimentado por una tensión de barrido procedente del transformador T_1 y elegida con objeto de que el trazo sobre la pantalla no sobrepase el diámetro de ésta.

De la conjunción de ambas tensiones resulta una elipse en la pantalla del tubo, elipse que puede tomar varias orientaciones según el valor de la tensión aplicada a los deflectores verticales, que depende de que el puente esté equilibrado o no. Teóricamente en la posición de equilibrio del puente no debía de existir en la pantalla nada más que un trazo horizontal originado por la tensión de barrido; en la práctica esto no ocurre, y aparece cuando está logrado el equilibrio, una elipse cuyo eje mayor está orientado en la dirección de la tensión de barrido, esto es, horizontal.

Esto se debe a que en la posición de equilibrio la tensión a la entrada del amplificador no es 0; unido a esto, el defasaje que se opera en el amplificador da por resultado la elipse anteriormente descrita.

La tensión necesaria para el tubo de rayos catódicos, ≈ 1.200 V., se obtiene por un sistema doblador de tensión que emplea 6 rectificadores de óxido de cobre en serie con la tensión del amplificador (≈ 300 V.) que

se logra por un sistema de transformador y válvula.

El aparato consta en total de 4 válvulas, más el tubo de rayos catódicos y está montado sobre un "chasis" en cuyo panel aparecen la pantalla del tubo y los mandos correspondientes para brillo, enfoque y sensibilidad del amplificador.

Ha de tenerse muy en cuenta que el circuito externo al puente, con resistencia infinita entre los electrodos de platino, tenga una capacidad tan pequeña como sea posible.

La necesidad de que esta capacidad sea baja, se debe a que los dos conductores forman un condensador, cuya impedancia:

$$Z = \frac{10^{12}}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot c}$$

(f en ciclos y c en $\mu\mu F$) en paralelo con la resistencia de la pastilla, falsea la medida de la conductividad principalmente para resistencias del mismo orden que Z.

En nuestro aparato se logró que el circuito tuviese menos de $10 \mu\mu F$ con lo cual Z era mayor que $3 \cdot 10^8 \Omega$

II.- 4.- MEDIDA DE SUPERFICIES ESPECÍFICAS.

Para la medida de superficies específicas se usó la adsorción de N_2 a temperatura de aire líquido, según la conocida técnica de Brunauer, Emmett y Teller (23).

Con las hipótesis aceptadas por Brunauer, Emmett y Teller, se llega a la ecuación:

$$\frac{p}{V (p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

donde p es la presión de equilibrio del gas (en este caso N_2), p_0 es la presión de vapor del N_2 líquido a la temperatura de la experiencia (*), V el volumen del gas (cm^3 en condiciones normales) adsorbido por el catalizador, V_m el volumen necesario para formar una monocapa (también en cm^3 en condiciones normales) y C una constante cuya interpretación puede verse en los trabajos originales.

Si tomamos $\frac{p}{V (p_0 - p)}$ y $\frac{p}{p_0}$ como variables, obtenemos al representar gráficamente una frente

(*) Por usar solamente la medida de superficies específicas como método auxiliar, renunciamos a discutir el valor de p_0 desde un punto de vista teórico.

a otra, una línea recta, siempre que operemos en el intervalo de validez de esta ecuación que se extiende para valores de $\frac{p}{p_0}$ comprendidos entre 0,05 y 0,35.

De esta recta podemos obtener V_m y C , ya que $\frac{1}{V_m C}$ es la ordenada en el origen y $\frac{C-1}{V_m C}$ es la pendiente. A partir del volumen V_m y tomando un área para la molécula adsorbida (en nuestro caso $16,2 \text{ \AA}^2$) se calcula el área específica (m^2/g). Nosotros empleamos la fórmula:

$$S = \frac{4,38}{\text{Peso en g} \cdot (\text{coef. ang} + \text{ord. origen})} \quad (2)$$

que nos da directamente la superficie específica y cuya deducción es elemental (24).

II.- 4.a .- Descripción del aparato.

El aparato se halla detallado en la figura 8 y consta de un dispositivo de vacío que permite alcanzar presiones del orden de 10^{-5} tor con bastante rapidez, un bulbo de adsorción I, un dispositivo de introducción y medida de nitrógeno C, D, E, un manómetro F para la lectura de la presión de equilibrio y una bomba de Toepler para la recuperación de los gases (J).

La temperatura del baño de aire líquido se midió con un termómetro de presión de vapor de O_2 preparado en la forma usual (25), empleándose tanto en la producción del O_2 como en su purificación, reactivos para análisis y las precauciones inherentes a esta clase de trabajo.



FIGURA 8

La comprobación del termómetro se hizo con oxígeno líquido fabricado en el laboratorio a partir de oxígeno de gran pureza enfriado en aire líquido.

Para transformar las lecturas del termómetro en presiones de nitrógeno se empleó la gráfica de la figura 9 construida a partir de datos experimentales de las presiones de vapor de oxígeno y nitrógeno tomadas del trabajo de Dodge y Davis (26).

En una gran parte del trabajo se empleó para la medida de temperaturas un termómetro de resistencia de platino de $100,40 \Omega$ a 0°C , cuyas constantes se determinaron mediante medidas en O_2 líquido, en hielo fundente y en agua a ebullición y que se comprobó frente al termómetro de oxígeno, obteniendo una concordancia del orden de $0,05^\circ \text{C}$.

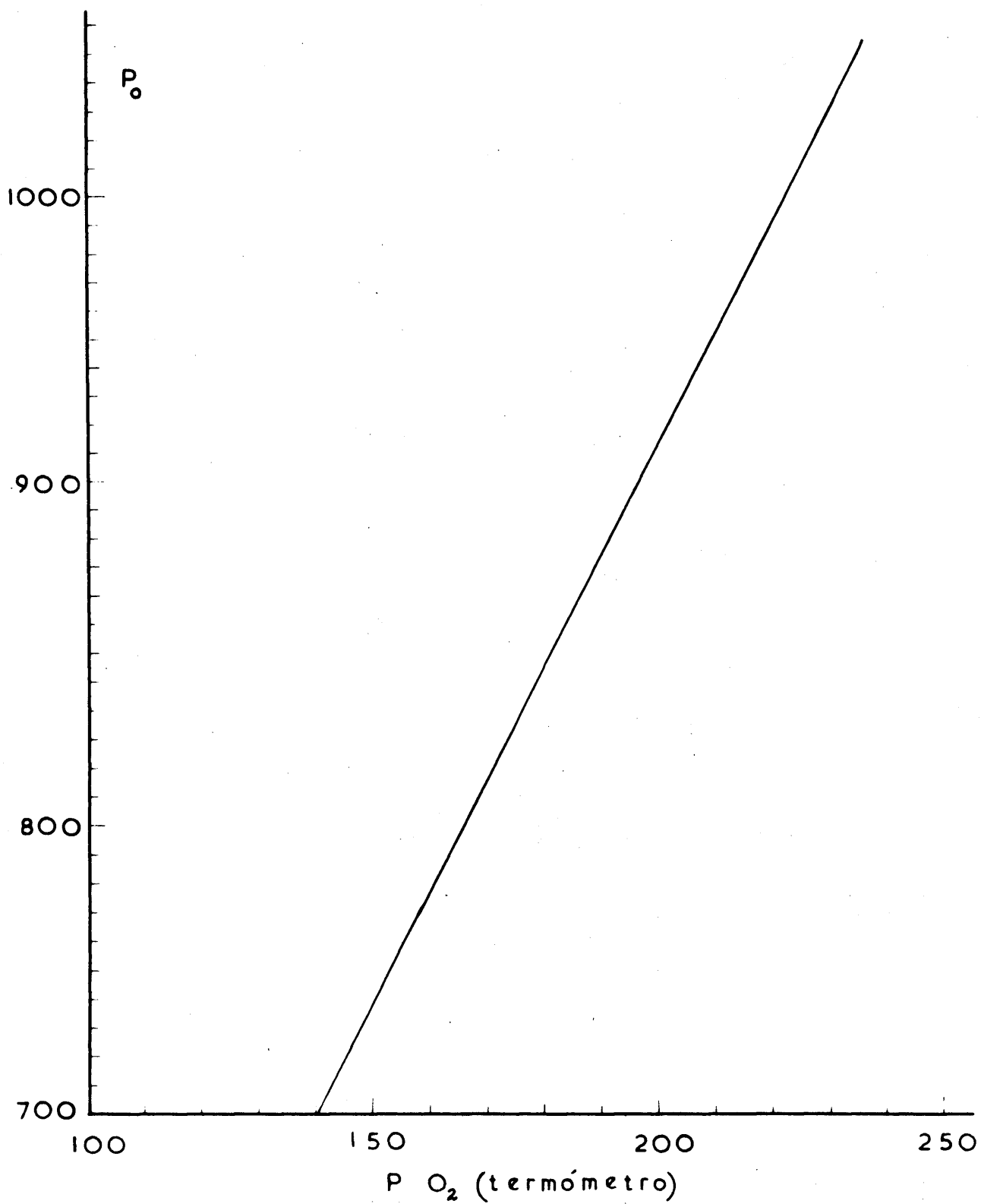


FIGURA 9

II .- 5 .- EXAMEN CON RAYOS X

Uno de los medios de trabajo más eficaces de que se dispone para la investigación de los compuestos cristalinos de una mezcla es sin duda alguna, su examen por Rayos X, utilizando la conocida técnica de Debye.

Los diagramas obtenidos se usan en forma estrictamente empírica, por comparación con otros de sustancias conocidas.

Cada sustancia cristalina tiene su propio grupo de espaciados reticulares, el cual es diferente del de las demás sustancias, y se puede calcular a partir de un diagrama Debye. Las intensidades relativas de las distintas reflexiones son también características.

La A.S.T.M. ha publicado un fichero, en el cual se reúne un gran número de sustancias en los espaciados correspondientes, fichero que ha sido utilizado en este trabajo.

Nosotros hemos analizado por Rayos X los catalizadores $\text{A}_3\text{800}$, $\text{B}_3\text{800}$, $\text{C}_3\text{800}$ y ZnO puro

"Analar", empleado en la preparación de los mismos, que se utiliza como comparador.

Los diagramas han sido obtenidos con una cámara UNICAM de 9 cm. de diámetro, empleándose radiación K_{α} del Cu. El tiempo de exposición ha sido por término medio de unas dos horas, habiéndose trabajado a una tensión de 35 Kv e intensidad de 10 mA.

Como tendremos ocasión de ver en el apartado III.- 4, el diagrama obtenido para el catalizador A_3 800 es prácticamente el mismo del ZnO puro, observándose la presencia de este compuesto en el catalizador B_3 800, y su desaparición prácticamente total en el C_3 800.

III .- RESULTADOS EXPERIMENTALES-

A continuación detallaremos los resultados experimentales de cada una de las magnitudes medidas; actividad catalítica, conductividad eléctrica y superficie específica, dando, en cada caso, un ejemplo concreto de cálculo, y en el resto de los catalizadores, para no hacer excesivamente extensa esta Memoria, sólo daremos las tablas de resultados finales.

También, en el apartado III.4, se dará cuenta de los resultados obtenidos en el estudio de estos catalizadores por rayos X.

III.- 1.- MEDIDAS DE ACTIVIDAD.

Se midió la actividad para las pastillas que se indican en la Tabla V, donde para mayor comodidad hemos indicado de nuevo la composición dada ya en las Tablas I y II.

TABLA V

Denominación	Composición	Ta de sint riza- ción °C
A ₁ 600	ZnO + 8 átomos de K por 100 átomos de Zn	600
A ₁ 800	" "	800
A ₁ 1000	" "	1000
A ₂ 600	ZnO + 12 átomos de K por 100 átomos de Zn	600
A ₂ 800	" "	800

Denominación	Composición	Tª °C
A ₂ 1000	ZnO + 12 átomos de K por 100 átomos de Zn	1000
A ₃ 600	ZnO + 16 átomos de K por 100 átomos de Zn	600
A ₃ 800	" " "	800
A ₃ 1000	" " "	1000
B ₁ 600	ZnO + 25 moles % Cr ₂ O ₃ + 8 átomos de K por 100 átomos de Cr.	600
B ₁ 800	" " "	800
B ₁ 1000	" " "	1000
B ₂ 600	ZnO + 25 moles % Cr ₂ O ₃ + 12 átomos de K por 100 átomos de Cr	600
B ₂ 800	" " "	800
B ₂ 1000	" " "	1000
B ₃ 600	ZnO + 25 moles % Cr ₂ O ₃ + 16 átomos de K por 100 átomos de Cr	600
B ₃ 800	" " "	800
B ₃ 1000	" " "	1000
C ₁ 600	ZnO + 50 moles % Cr ₂ O ₃ + 8 átomos de K por 100 átomos de Cr	600
C ₁ 800	" " "	800
C ₁ 1000	" " "	1000
C ₂ 600	ZnO + 50 moles % Cr ₂ O ₃ + 12 átomos de K por 100 átomos de Cr	600
C ₂ 800	" " "	800
C ₂ 1000	" " "	1000
C ₃ 600	ZnO + 50 moles % Cr ₂ O ₃ + 16 átomos de K por 100 átomos de Cr	600
C ₃ 800	" " "	800
C ₃ 1000	" " "	1000
A 1000	ZnO puro	1000
B 1000	ZnO + 25 moles % de Cr ₂ O ₃	1000
C 1000	ZnO + 50 " "	1000
D 1000	ZnO + 75 " "	1000
E 1000	Cr ₂ O ₃ puro	1000

III.- 1.a - Modo de efectuar una medida.

Primeramente se introduce una pastilla de catalizador entre los electrodos de platino g (fig. 6), y un número de pastillas (variable, como dijimos, con su actividad), del orden de 3 a 5 se colocan en la cestilla d; a continuación se coloca todo el dispositivo de la figura 6 en el interior del horno J (fig. 4), conectando cuidadosamente los cables de salida al puente.

Se enciende el horno J, regulando su temperatura mediante un autotransformador, y, mientras el horno va adquiriendo la temperatura inicial de trabajo, se coloca el hielo fundente en el Dewar A, para que el alcohol isopropílico que fluye por el capilar correspondiente esté siempre a la temperatura constante de 0° C; así mismo se coloca mezcla frigorífica hielo-sal en el correspondiente Dewar para la condensación del vapor de agua, y aire líquido, también en otro Dewar, para la condensación del propileno, en la disposición indicada en la figura 4. Naturalmente colocamos también hielo fundente en el Dewar correspondiente a la soldadura fría del par termoelectrico.

Inmediatamente después encendemos el dispositivo de calefacción del hervidor, cuya temperatura se regula mediante un reostato

Cuando el horno ha adquirido la temperatura inicial de trabajo, que corresponde en nuestro milivoltímetro a 11,0₀ milivoltios aproximadamente, dejamos fluir el alcohol isopropílico, a través del capilar correspon-

diente.

Mediante una bureta G, de la que se deja fluir una cantidad de isopropanol ligeramente superior al gasto del capilar utilizado, se mantiene constante el nivel en F, y el pequeño exceso de alcohol isopropílico se va almacenando en el recipiente C que, de tiempo en tiempo, se vacía a través de la llave B.

Entre la bureta y el recipiente E hemos colocado un embudo con placa filtrante para eliminar las pequeñas impurezas que del polvo atmosférico pudieran quedar contaminando el alcohol isopropílico, impurezas que son importantísimas por la variación que podrían introducir en el gasto de los capilares.

El dispositivo H tiene por objeto cargar previamente los capilares, eliminando toda clase de burbujas, cosa que resulta prácticamente imposible caso de hacerlo directamente a través del recipiente E.

Una vez hecho esto, se abren los grifos para el agua de los refrigerantes K, L, M y se anota la temperatura del agua refrigeradora en M, determinada con el correspondiente termómetro. También hay que anotar la presión atmosférica que se midió con un barómetro Fortin.

Una vez que se ha estabilizado la temperatura del horno se mide con cronómetro el tiempo que una burbuja de jabón tarda en recorrer un determinado número de divisiones de la escala de M, lo cual nos da el desprendimiento de hidrógeno o de hidrógeno más propileno, según que hagamos pa-

sar los gases a través del Dewar con aire líquido o sólo a través del Dewar con mezcla frigorífica hielo-sal. En cada caso se hace una media de cinco medidas y se anota: hora, milivoltios, centímetros cúbicos recorridos por la burbuja y tiempo empleado en recorrerlos. Evidentemente hay que comprobar si ha habido variación en la temperatura del agua de refrigeración, anotando la nueva temperatura.

A continuación se realiza la determinación en la misma forma para otra temperatura, previa una cuidadosa estabilización y así sucesivamente. La elevación de temperatura y estabilización se hace por control de la intensidad de calefacción suministrada por el autotransformador.

La máxima temperatura alcanzada es la que corresponde a 18,50 milivoltios, equivalentes a $\simeq 490^{\circ}\text{C}$, ya que, para temperaturas superiores, resulta peligroso el trabajo por el reblandecimiento del vidrio fundamentalmente en el dispositivo de medida de conductividad..

Una vez alcanzada la temperatura superior, se procede en sentido contrario, estabilizando la temperatura en varios puntos y efectuando las correspondientes medidas, hasta llegar a la temperatura inicial.

La duración total del experimento viene a ser de 7 a 8 horas.

III.- 1.b .- Ejemplo de una medida.

En la Tabla VI damos como ejemplo un conjunto

típico de resultados. La primera columna indica el tiempo en minutos con respecto al tiempo "0", o comienzo de la experiencia. M.V son milivoltios en el circuito del par termoeléctrico; la tercera columna es el producto por mil del inverso de la temperatura absoluta. Las columnas "t" indican el tiempo en segundos necesario para desprender el número de centímetros cúbicos de H_2 + propileno o de H_2 consignados en las correspondientes columnas cm^3 . La columna 4ª marca la temperatura a que se miden estos centímetros cúbicos. Las columnas " V_4 " indican el número de cm^3 de hidrógeno + propileno o de hidrógeno desprendidos por segundo en las condiciones de la experiencia. Las columnas " V_8 " reflejan el número de cm^3 de hidrógeno + propileno, hidrógeno y propileno producidos por segundo en condiciones normales (0° C. y 760 tor).

Debido a que nuestro milivoltímetro produce una ligera caída de potencial en el circuito del par, se han hecho medidas de calibrado de dicho milivoltímetro con un potenciómetro Vernier de Cambridge Instrument Co Ltd. England.

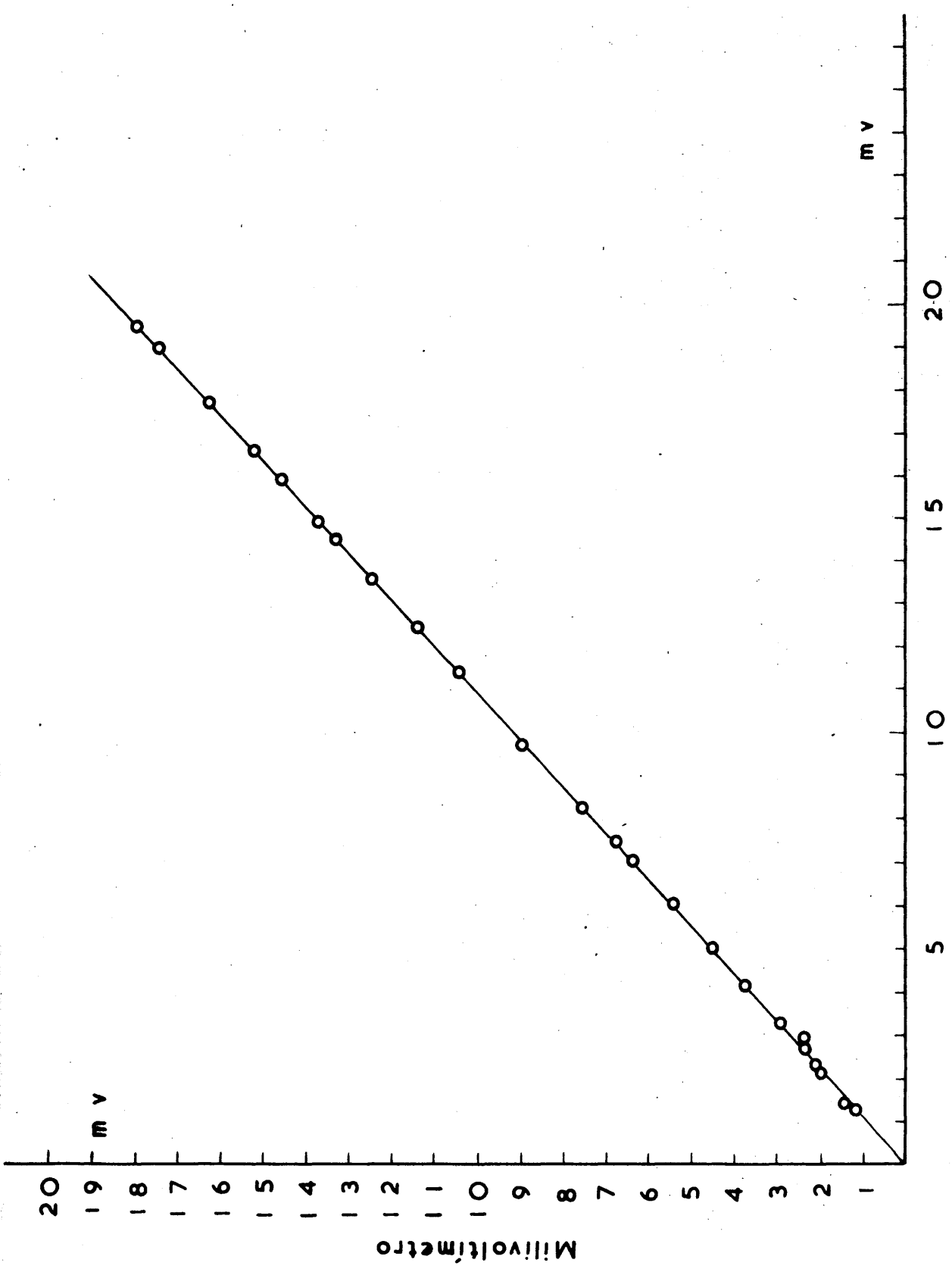
En la figura 10 se han representado los valores obtenidos en el milivoltímetro y en el potenciómetro, encontrándose, como puede verse, una línea recta, que ajustada por mínimos cuadrados, responde a la ecuación:

$$x = 1,09_4 \text{ y } - 0,043_3$$

siendo : y = milivoltios en el milivoltímetro

x = milivoltios en el potenciómetro

que permite calcular los potenciales en circuito abierto a



Potenciómetro

FIGURA 10

partir de nuestras medidas.

Con estos potenciales en circuito abierto y las tablas para pares termoelectrónicos de la circular 508 del National Bureau of Standards de mayo de 1951, se calcula la temperatura, y con ella $10^3/T$.

Se han empleado directamente las tablas, ya que medidas de control del par empleado se ajustaban a dichos valores dentro del error experimental.

TABLA VI

Pastilla B ₁ 600															Fecha 1 de marzo de 1955				
Presión inicial 702,4 tor															Comenzó el calentamiento: 9 h				
Presión final 701,0 tor															Comenzó la condensación: 9 h 50 m				
Capilar empleado: 1															Tiempo 0 = 10 h 15 m				
Tiempo	Horno		T _e	H ₂ + Propileno				Hidrógeno					Propileno						
	M.V.	10 ³ /T		t seg	cm ³	V _t	V ₀	t seg	cm ³	V _t	V ₀	log V ₀	V ₀	log V ₀					
0 ^h 00 ^m	11,08	1,755	12 ^o C	21,2	2														
" 15 ^m	11,09	1,754	"	21,2	2														
" 20	11,12	1,752	"	21,1	2														
" 25	11,13	1,751	"	21,1	2	5,69	5,05												
" 50	11,14	1,750	"					22	2	5,55	4,92	0,692	0,129	7,110					
1 ^h 15 ^m	12,35	1,658	"	35,5	5														
" 20	12,35	1,658	"	35	5														
" 25	12,40	1,654	"	35	5	8,55	7,58												
" 30	12,40	1,654	"					35,5	5										
" 35	12,41	1,654	"					36,5	5										
" 40	12,40	1,654	"					36	5	8,33	7,38	0,868							
" 45	12,40	1,654	"					36	5										
2 ^h 00 ^m	13,55	1,576	"	24,3	5														
" 5	13,55	1,576	"	24,3	5	12,32	10,92												
" 20	13,55	1,576	"					25	5										
" 25	13,55	1,576	"					25	5										
" 30	13,55	1,576	"					25	5	12,00	10,62	1,026	0,302	7,480					

Tiempo	Horno		T _s	H ₂ + Propileno				Hidrógeno					Propileno	
	M.V.	10 ³ /T		t seg	cm ³	V _t	V ₀	t seg	cm ³	V _t	V ₀	log V ₀	V ₀	log V ₀
2 ^h 45 ^m	15,05	1,485	120°C	30	10									
" 47	15,08	1,483	"	30	10									
" 50	15,05	1,485	"	30,1	10	19,9 ₃	17,6 ₇						0,525	1,72 ₁
" 52	15,08	1,483	"					31,2	10					
" 54	15,08	1,483	"					31	10					
" 56	15,05	1,485	"					31	10					
3 ^h 00 ^m	15,05	1,485	"					31	10	19,36	17,14	1,234		
" 15	16,11	1,427	"	47,5	20									
" 18	16,11	1,427	"	47,5	20	25,24	22,36						0,677	1,832
" 20	16,11	1,427	"					49	20					
" 22	16,13	1,426	"					50	20					
" 24	16,13	1,426	"					49,2	20					
" 26	16,11	1,427	"					49	20	24,49	21,68	1,336		
" 40	17,52	1,356	130°C	37,9	20									
" 42	17,52	1,356	"	38	20									
" 45	17,52	1,356	"	38	20	31,62	28,01						0,913	1,962
" 50	17,52	1,356	"					39	20					
" 52	17,52	1,356	"					39,2	20					
" 55	17,52	1,356	"					39,2	20	30,61	27,10	1,433		
4 ^h 15 ^m	16,56	1,404	"	41,6	20									
" 18	16,55	1,404	"	41,8	20									
" 20	16,55	1,404	"	41,8	20	28,77	25,49						0,776	1,891
" 25	16,55	1,404	"					43	20					
" 27	16,55	1,404	"					43	20					
" 29	16,55	1,404	"					43	20	27,91	24,71	1,393		

Tiempo	Horno		T _o	H ₂ + Propileno				Hidrógeno					Propileno	
	M.V.	10 ³ /T		t seg	cm ³	V _t	V _o	t seg	cm ³	V _t	V _o	log V _o	V _o	log V _o
4 ^h 40 ^m	15,35	1,468	13 ^o C	38,8	15									
" 42	15,35	1,468	"	38,9	15									
" 45	15,35	1,468	"	38,9	15	23,16	20,52						0,603	1,783
" 48	15,35	1,468	"					40	15					
" 50	15,35	1,468	"					40	15					
" 52	15,35	1,468	"					40	15	22,50	19,92	1,299		
5 ^h 10 ^m	14,53	1,515	"	30,2	10									
" 12	14,53	1,515	"	30,2	10	19,89	17,62						0,482	1,683
" 15	14,53	1,515	"					31	10					
" 17	14,53	1,515	"					31	10					
" 20	14,53	1,515	"					31	10	19,35	17,14	1,234		
" 40	13,93	1,552	"	28,2	8									
" 42	13,92	1,552	"	28,2	8									
" 44	13,92	1,552	"	28,2	8	17,01	15,07						0,417	1,621
" 46	13,92	1,552	"					29	8					
" 49	13,92	1,552	"					29	8					
" 52	13,92	1,552	"					29	8	16,54	14,65	1,167		
6 ^h 15 ^m	12,87	1,621	12 ^o C	40,8	8									
" 18	12,88	1,622	"	40,8	8	11,74	10,40						0,276	1,442

Tiempo	Horno		T ₀	H ₂ + Propileno				Hidrógeno					Propileno	
	M.V.	10 ³ /T		t seg	cm ³	V _t	V ₀	t seg	cm ³	V _t	V ₀	log V ₀	V ₀	log V ₀
6 ^h 20 ^m	12,88	1,622	1280					42	8					
" 23	12,88	1,622	"					42	8					
" 25	12,88	1,622	"					42	8	11,43	10,12	1,005		
" 45	11,92	1,690	"	51,6	6	6,98	6,18						0,166	7,219
" 48	11,90	1,691	"	51,6	6									
" 52	11,90	1,691	"					53	6					
" 54	11,90	1,691	"					53	6					
" 56	11,90	1,691	"					53	6	6,79	6,01	0,779		
7 ^h 20 ^m	11,48	1,723	"	42,6	4								0,155	7,192
" 23	11,48	1,723	"	42,6	4	5,62	4,98							
" 30	11,48	1,723	"					44,2	4					
" 32	11,48	1,723	"					44,2	4					
" 35	11,48	1,723	"					44,2	4	5,45	4,83	0,684		

B_1 600°C

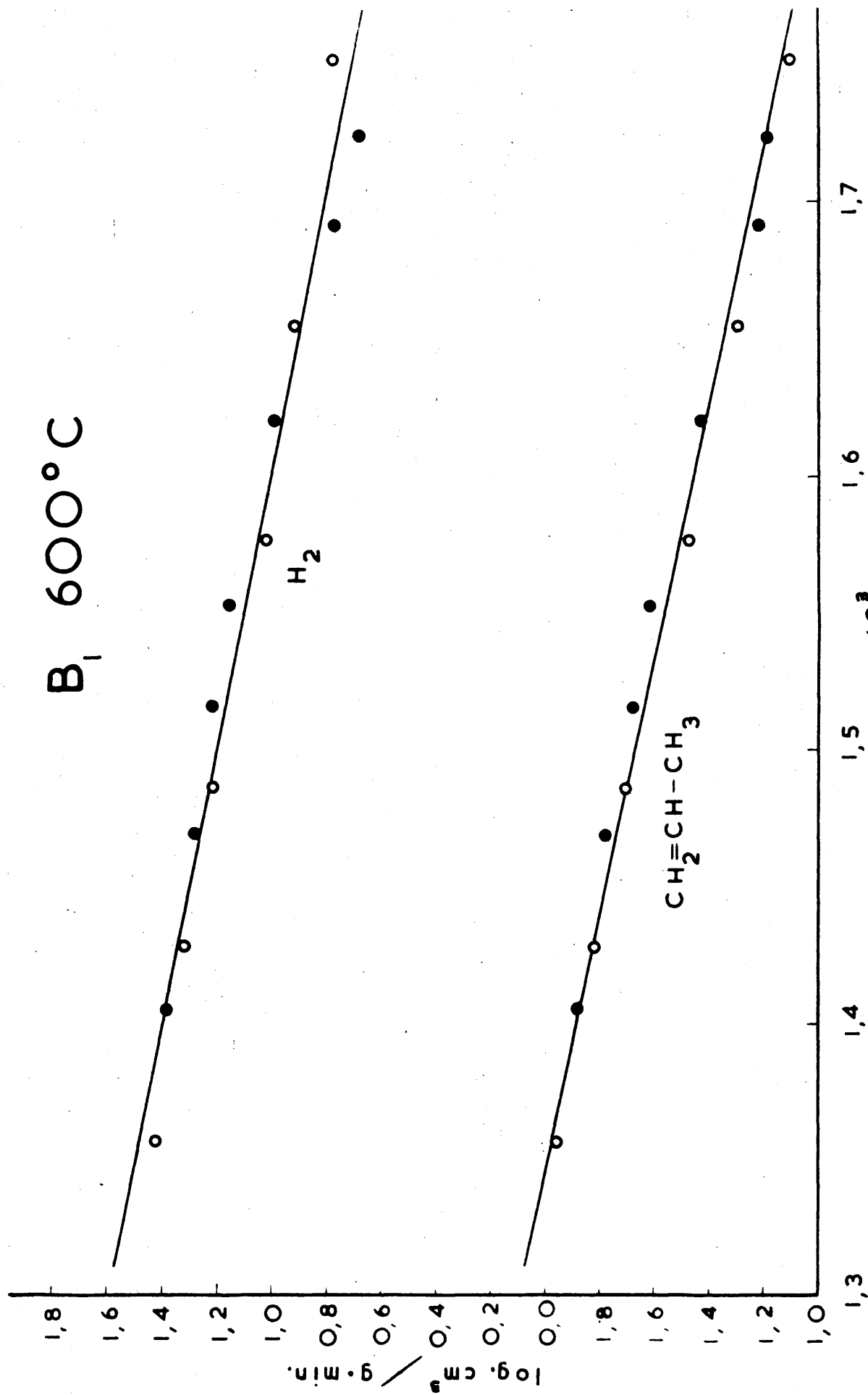


FIGURA 11

Con los datos de la Tabla VI, se han representado gráficamente las variaciones de $\log. V_0 - 10^3/T$, para el hidrógeno y para el propileno, que pueden verse en la figura 11, donde los puntos marcados \circ pertenecen al curso ascendente de temperaturas, y los marcados con \bullet , al curso descendente.

III.- 1.o.- Tablas de resultados experimentales.

Seguidamente, se dan las tablas de resultados finales de actividad, para los distintos catalizadores. Después de cada tabla se da la ecuación correspondiente, ajustada por mínimos cuadrados : $y = a x + b$, donde $y = \log. \text{cm}^3/\text{minuto}$; $x = 10^3/T$.

Estas tablas presentan los resultados finales de tablas análogas a la VI, y los datos experimentales se hallan dispuestos en el orden de aparición, esto es: primero a la elevación de temperatura y luego al enfriamiento.

Las Tablas VIII a XXXIX, corresponden a medidas de actividad en la deshidrogenación, y las XL a XLIV, en la deshidratación.

TABLA VIII

Pastilla A ₁ 600		Flujo: 0,165 cm ³ / minuto.	
M. V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
12,30	1,661	2,89	0,461
13,80	1,560	5,47	0,738
15,45	1,462	9,80	0,992
16,70	1,397	18,98	1,278
18,10	1,330	26,57	1,424
19,21	1,281	30,23	1,481
18,06	1,331	21,61	1,335
16,20	1,422	14,32	1,156
14,51	1,512	7,57	0,879
13,85	1,557	4,57	0,660

Ecuación de la recta: $y = - 2,746 x + 5,027$

TABLA IX

Pastilla A ₁ 800		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M. V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
11,33	1,735	2,79	0,445
12,19	1,669	4,00	0,602
13,80	1,560	5,48	0,738
15,60	1,454	9,84	0,993
17,05	1,379	17,05	1,232
17,20	1,372	18,35	1,264
19,07	1,287	25,70	1,410
16,90	1,387	15,47	1,190
14,86	1,496	7,25	0,860
12,88	1,620	3,90	0,591

Ecuación de la recta: $y = - 2,548 x + 4,752$

TABLA X

Pastilla A ₁ 1000		Flujo: 0,165 cm ³ H ₂ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
11,00	1,762	1,05	0,0192
12,74	1,630	2,82	0,451
16,58	1,403	9,03	0,956
18,70	1,303	19,90	1,300
16,80	1,391	12,49	1,096
15,00	1,488	7,15	0,854
13,13	1,603	2,37	0,375

Ecuación de la recta: $y = - 2,570 x + 4,596$

TABLA XI

Pastilla A ₂ 600		Flujo: 0,165 cm ³ H ₂ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
11,10	1,754	3,89	0,591
12,84	1,623	5,64	0,751
14,32	1,528	8,32	0,920
16,55	1,404	14,50	1,161
18,65	1,305	24,96	1,397
16,72	1,396	15,62	1,194
14,59	1,512	8,74	0,941
13,10	1,605	5,47	0,738

Ecuación de la recta: $y = - 1,771 x + 3,667$

TABLA XII

Pastilla A ₂ 800		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
11,78	1,701	3,30	0,518
13,42	1,584	6,46	0,810
14,67	1,508	9,44	0,974
16,95	1,384	16,87	1,227
18,27	1,322	24,20	1,384
16,89	1,387	18,61	1,270
14,70	1,506	9,56	0,980
12,92	1,617	5,15	0,712

Ecuación de la recta: $y = - 2,233 + 4,337$

TABLA XIII

Pastilla A ₂ 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
11,10	1,754	1,04	0,0153
13,80	1,560	3,64	0,562
15,82	1,442	7,52	0,876
17,10	1,376	10,37	1,016
18,23	1,324	16,76	1,224
17,08	1,377	13,17	1,120
15,60	1,454	7,37	0,867
14,30	1,529	4,79	0,680
12,91	1,618	2,58	0,411

Ecuación de la recta: $y = - 2,597 x + 4,634$

TABLA XIV

Pastilla A₃ 600

Flujo: 0,165 cm³/minuto

M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /m ²
11,11	1,753	1,641	0,215
12,29	1,662	3,09	0,490
15,10	1,482	7,50	0,875
17,40	1,362	20,21	1,306
18,66	1,305	21,18	1,326
16,95	1,384	14,19	1,152
16,96	1,384	14,43	1,159
15,67	1,451	9,91	0,996
13,90	1,554	4,25	0,630

Ecuación de la recta: $y = - 2,589 x + 4,731$

TABLA XV

Pastilla A₃ 800

Flujo: 0,165 cm³/minuto

M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /m ²
11,12	1,752	1,777	0,249
12,35	1,658	2,09	0,319
14,10	1,541	3,49	0,543
16,20	1,422	11,51	1,061
17,55	1,354	20,87	1,320
18,30	1,321	25,75	1,411
17,15	1,374	21,65	1,335
16,00	1,433	16,07	1,206
15,20	1,477	11,83	1,073
14,10	1,541	7,19	0,857
12,90	1,619	3,80	0,576

Ecuación de la recta: $y = - 2,982x + 5,375$

TABLA XVI

Pastilla A ₃ 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
14,50	1,517	1,87	0,272
15,75	1,446	4,18	0,622
16,80	1,391	6,75	0,829
17,49	1,357	11,62	1,065
18,35	1,318	13,76	1,139
17,50	1,357	10,46	1,019
15,91	1,438	4,98	0,697
15,12	1,481	3,43	0,535

Ecuación de la recta: $y = - 4,115 x + 6,586$

TABLA XVII

Pastilla B ₁ 600		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,13	1,751	4,92	0,692
12,40	1,654	7,38	0,868
13,55	1,576	10,62	1,026
15,05	1,485	17,14	1,234
16,11	1,427	21,68	1,336
17,52	1,356	27,10	1,433
16,55	1,404	24,71	1,393
15,35	1,468	19,92	1,299
14,53	1,515	17,14	1,234
13,92	1,552	14,65	1,167
12,88	1,620	10,12	1,005
11,90	1,691	6,01	0,779
11,48	1,723	4,83	0,684

Ecuación de la recta: $y = - 1,97 x + 4,152$

TABLA XVIII

Pastilla B ₁ 800		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,32	1,736	2,96	0,470
12,79	1,626	6,97	0,843
14,12	1,539	7,32	0,864
15,72	1,448	11,61	1,065
17,93	1,337	21,42	1,331
16,33	1,414	19,12	1,281
15,48	1,461	16,68	1,223
13,80	1,560	11,94	1,077
12,76	1,628	7,25	0,861
11,52	1,719	3,73	0,572

Equación de la recta: $y = - 2,305 x + 4,524$

TABLA XIX

Pastilla B ₁ 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
12,75	1,629	2,18	0,340
14,24	1,532	5,81	0,764
15,25	1,474	9,00	0,954
16,23	1,420	15,36	1,187
18,32	1,320	22,71	1,357
17,30	1,367	18,65	1,271
16,41	1,411	15,14	1,180
14,35	1,526	7,36	0,868
12,80	1,626	3,01	0,480

Equación de la recta: $y = - 3,18x + 5,635$

TABLA XX

Pastilla B₂ 600

Flujo: 0,165 cm³/minuto

M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,80	1,700	3,55	0,551
13,04	1,610	6,61	0,820
13,75	1,562	8,92	0,950
14,35	1,526	11,23	1,052
15,45	1,462	14,32	1,156
16,32	1,415	18,61	1,271
18,06	1,315	26,66	1,426
16,62	1,401	19,04	1,280
16,20	1,422	17,18	1,235
14,75	1,503	11,15	1,048

Ecuación de la recta: $y = - 2,292 x + 4,50$

TABLA XXI

Pastilla B₂ 800

Flujo: 0,165 cm³/minuto

M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,66	1,710	1,510	0,179
13,45	1,564	5,51	0,741
15,50	1,460	8,75	0,942
16,68	1,398	19,22	1,285
18,02	1,333	24,59	1,391
17,28	1,368	21,15	1,325
16,78	1,392	14,42	1,160
14,50	1,517	10,07	1,003
13,00	1,613	5,02	0,702
11,45	1,725	1,76	0,246

Ecuación de la recta: $y = - 2,98 x + 5,396$

TABLA XXII

Pastilla B ₂ 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,55	1,717	1,00	0,000
12,82	1,624	1,95	0,291
14,70	1,506	4,57	0,660
16,50	1,407	10,39	1,016
18,30	1,321	16,51	1,218
16,53	1,405	8,72	0,940
14,63	1,510	4,48	0,651
13,45	1,582	2,52	0,402
11,72	1,705	1,42	0,152

Ecuación de la recta: $y = - 3,1028 x + 5,248$

TABLA XXIII

Pastilla B ₃ 600		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,12	1,752	5,51	0,741
12,42	1,653	6,84	0,835
14,98	1,489	14,47	1,161
16,39	1,411	21,63	1,335
17,90	1,339	28,62	1,456
15,70	1,449	21,86	1,340
12,58	1,641	10,49	1,021
11,58	1,716	6,99	0,845

Ecuación de la recta: $y = - 1,754 x + 3,822$

TABLA XXIV

Pastilla B ₃ 800		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,08	1,755	1,83	0,263
12,88	1,620	4,10	0,612
14,55	1,514	5,40	0,733
15,50	1,460	9,70	0,987
16,80	1,391	16,45	1,216
18,10	1,330	22,56	1,353
16,66	1,399	17,54	1,244
15,18	1,478	12,53	1,098
13,68	1,567	6,90	0,839
12,16	1,671	2,98	0,474

Ecuación de la recta: $y = - 2,6 x + 4,83$

TABLA XXV

Pastilla B ₃ 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
12,59	1,640	1,71	0,233
13,76	1,562	3,18	0,502
15,10	1,482	6,73	0,828
16,40	1,411	13,13	1,118
17,29	1,367	17,50	1,243
18,03	1,333	18,75	1,273
17,15	1,374	14,27	1,154
16,18	1,423	10,50	1,024
14,65	1,509	5,25	0,720
13,65	1,569	2,84	0,453

Ecuación de la recta: $y = - 3,487 x + 5,954$

TABLA XXVI

Pastilla C ₁ 600		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ /H ₂ /minuto
11,71	1,706	1,635	0,086
13,60	1,571	4,23	0,626
15,10	1,481	8,25	0,916
16,52	1,406	13,34	1,125
17,62	1,351	19,42	1,288
18,17	1,326	22,77	1,356
16,62	1,401	16,10	1,207
14,50	1,517	6,89	0,838
12,95	1,614	2,84	0,453
11,40	1,730	0,69	7,840

Ecuación de la recta: $y = - 3,454 x + 5,989$

TABLA XXVII

Pastilla C ₁ 800		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ /H ₂ /minuto
12,57	1,642	1,07	0,011
13,20	1,599	1,60	0,203
14,60	1,511	2,40	0,381
16,12	1,426	5,14	0,710
17,32	1,366	12,85	1,108
18,20	1,325	16,86	1,227
16,77	1,394	10,98	1,040
15,61	1,453	6,48	0,812
14,21	1,534	3,01	0,479
13,08	1,607	1,17	0,067

Ecuación de la recta : $y = - 3,85 x + 6,32$

TABLA XXVIII

Pastilla C ₁ 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
		Y	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
12,80	1,626	0,81	7,906
14,10	1,541	1,75	0,242
15,45	1,462	3,74	0,573
17,00	1,382	9,53	0,979
18,25	1,323	12,78	1,107
17,00	1,382	7,76	0,890
15,55	1,457	3,49	0,543
14,02	1,546	1,59	0,201
13,79	1,560	1,34	0,125

Ecuación de la recta: $y = - 4,286 x + 6,819$

TABLA XXIX

Pastilla C ₂ 600		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
		Y	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
12,88	1,620	1,30	0,113
14,61	1,511	4,33	0,626
16,28	1,417	7,24	0,860
17,45	1,360	13,40	1,127
18,48	1,313	18,09	1,258
17,10	1,376	12,11	1,083
16,18	1,423	8,57	0,933
15,33	1,470	5,83	0,766
14,28	1,530	3,00	0,477
13,00	1,613	1,12	0,049

Ecuación de la recta: $y = - 3,887 x + 6,417$

TABLA XXX

Pastilla O ₂ 800		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
12,15	1,672	0,88	7,945
13,45	1,582	1,49	0,176
14,70	1,506	1,87	0,273
15,81	1,442	5,20	0,716
16,92	1,386	9,83	0,993
18,22	1,324	14,98	1,176
16,78	1,393	9,25	0,966
15,30	1,471	4,44	0,648
14,01	1,547	1,66	0,221

Ecuación de la recta: $y = - 3,884 x + 6,318$

TABLA XXXI

Pastilla 24 O ₂ 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log. cm ³ H ₂ /minuto
14,11	1,540	0,791	7,898
14,80	1,499	2,18	0,338
15,55	1,457	2,61	0,417
17,00	1,382	7,12	0,853
18,32	1,320	11,20	1,049
17,00	1,382	5,81	0,764
15,53	1,458	2,49	0,396
14,00	1,547	0,74	7,873

Ecuación de la recta: $y = - 5,966 x + 9,088$

TABLA XXXII

Pastilla C ₃ 600		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
12,71	1,632	1,04	0,018
13,50	1,579	2,34	0,370
14,80	1,499	3,19	0,504
15,94	1,436	5,00	0,699
17,00	1,382	10,45	1,019
18,32	1,320	16,46	1,216
16,87	1,388	10,03	1,002
15,70	1,449	6,04	0,781
14,51	1,517	2,93	0,466
13,12	1,604	1,04	0,017

Ecuación de la recta: $y = - 3,900 x + 6,383$

TABLA XXXIII

Pastilla C ₃ 800		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
13,90	1,554	1,23	0,092
15,41	1,465	2,60	0,416
16,14	1,425	4,51	0,654
17,60	1,352	9,56	0,981
18,04	1,332	11,24	1,051
18,20	1,325	11,80	1,072
16,90	1,387	7,21	0,858
16,14	1,425	5,14	0,711
14,84	1,497	2,54	0,405
14,08	1,542	1,62	0,212
13,42	1,584	1,22	0,088

Ecuación de la recta: $y = - 3,652 x + 5,873$

TABLA XXXIV

Pastilla C₃ 1000

Flujo: 0,165 cm³/minuto

M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,40	1,730	1,13	0,052
12,80	1,626	2,97	0,473
14,60	1,511	5,74	0,759
16,60	1,402	13,71	1,137
18,30	1,321	23,47	1,371
16,53	1,405	14,87	1,172
14,61	1,511	7,26	0,861
14,25	1,532	6,21	0,793
12,80	1,626	3,06	0,486
11,60	1,715	1,34	0,126
12,84	1,623	3,11	0,492
14,52	1,516	6,96	0,843
16,40	1,411	14,45	1,160
18,22	1,324	24,61	1,392
16,80	1,391	15,77	1,197
14,70	1,506	7,08	0,850
12,80	1,626	2,741	0,438

Ecuación de la recta: $y = -3,210 x + 5,666$

TABLA XXXV

Pastilla A 1000

Flujo: 0,165 cm³/minuto

M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
12,15	1,672	6,09	0,785
13,98	1,548	11,56	1,063
15,27	1,473	16,87	1,227
16,71	1,396	19,48	1,290
17,50	1,357	24,63	1,392
16,38	1,412	21,41	1,331
14,88	1,495	13,71	1,137
13,65	1,569	9,60	0,982
12,74	1,630	7,97	0,901
12,16	1,671	6,49	0,812

Ecuación de la recta: $y = - 1,98 x + 4,114$

TABLA XXXVI

Pastilla B 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ /H ₂ /minuto
11,15	1,749	7,33	0,864
12,02	1,611	13,88	1,142
14,20	1,535	17,91	1,253
16,08	1,418	22,82	1,359
18,11	1,329	25,04	1,398
17,29	1,367	23,88	1,378
16,53	1,405	23,33	1,367
15,20	1,477	18,33	1,262
13,45	1,582	11,67	1,066
12,25	1,665	8,55	0,932

Ecuación de la recta: $y = - 1,369 x + 3,276$

TABLA XXXVII

Pastilla C 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto y	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,91	1,691	1,59	0,202
12,68	1,634	2,64	0,422
14,70	1,506	6,06	0,783
16,73	1,395	11,66	1,066
18,30	1,321	15,55	1,192
17,40	1,362	12,03	1,081
16,31	1,416	9,68	0,985
14,78	1,501	5,92	0,772
13,50	1,579	3,27	0,514
12,50	1,647	1,91	0,281

Ecuación de la recta: $y = - 2,69 x + 4,785$

TABLA XXXVIII

Pastilla D 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,47	1,724	2,42	0,384
13,00	1,613	3,60	0,556
14,70	1,506	7,30	0,863
15,90	1,438	9,49	0,976
17,30	1,367	12,72	1,104
18,10	1,330	14,78	1,170
17,30	1,367	12,32	1,091
16,30	1,416	9,70	0,986
15,20	1,477	7,57	0,879
13,80	1,560	5,17	0,713

Ecuación de la recta: $y = -2,053 x + 3,910$

TABLA XXXIX

Pastilla E 1000		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto	
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ /minuto	log.cm ³ H ₂ /minuto
11,70	1,701	2,82	0,451
12,85	1,622	4,20	0,623
14,73	1,504	7,67	0,885
16,13	1,426	10,90	1,037
17,85	1,341	14,86	1,172
17,20	1,372	12,87	1,110
15,83	1,441	9,11	0,959
14,53	1,515	6,61	0,820
13,26	1,594	4,27	0,631
11,92	1,690	2,63	0,420

Ecuación de la recta: $y = -2,179 x + 4,118$

TABLA XL

Pastilla A ₁ 600		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto			
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ + Propileno/minuto	cm ³ H ₂ minuto	cm ³ Propileno/minuto	log. cm ³ Propileno/minuto
12,30	1,661	3,02	2,89	0,13	7,11
13,80	1,560	5,74	5,47	0,27	7,43
15,45	1,462	10,39	9,80	0,59	1,77
16,70	1,397	19,93	18,98	0,95	1,98
18,10	1,330	28,01	26,57	1,44	0,16
19,21	1,281	31,74	30,23	1,51	0,18
18,06	1,331	22,69	21,61	1,08	0,03
16,20	1,422	15,04	14,32	0,72	1,86
14,59	1,512	7,91	7,57	0,34	1,53
13,83	1,557	4,80	4,52	0,23	7,36

TABLA XLI

Pastilla A ₂ 600		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto			
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ + Propileno/minuto	cm ³ H ₂ minuto	cm ³ Propileno/minuto	log. cm ³ Propileno/minuto.
11,10	1,754	4,18	3,89	0,29	7,46
12,84	1,623	6,03	5,64	0,39	7,59
14,32	1,528	8,88	8,32	0,56	7,75
16,55	1,404	15,52	14,50	1,02	0,01
18,65	1,305	26,34	24,96	1,38	0,14
16,72	1,396	16,64	15,62	1,02	0,01
14,59	1,512	9,42	8,74	0,68	7,83
13,10	1,605	5,96	5,47	0,49	7,69

TABLA XLII

Pastilla A ₃ 600		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto			
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ + Propileno/minuto	cm ³ H ₂ minuto	cm ³ Propileno/minuto	log. cm ³ Propileno/minuto.
12,29	1,66 ₂	3,24	3,09	0,15	T,02
15,10	1,48 ₂	7,79	7,50	0,29	T,46
17,40	1,36 ₂	20,87	20,21	0,66	T,82
18,66	1,30 ₅	21,94	21,13	0,76	T,88
16,95	1,38 ₄	14,77	14,19	0,57	T,76
15,67	1,45 ₁	10,27	9,91	0,36	T,56
13,90	1,55 ₄	4,45	4,25	0,20.	T,28

TABLA XLIII

Pastilla B ₁ 600		Flujo: 0,165 cm ³ /minuto			
M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ + Propileno/minuto	cm ³ H ₂ minuto	cm ³ Propileno/minuto	log. cm ³ Propileno/minuto.
11,33	1,75 ₁	5,05	4,92	0,13	T,11
12,40	1,65 ₄	7,58	7,38	0,20	T,30
13,55	1,57 ₆	10,92	10,62	0,30	T,48
15,05	1,48 ₅	17,66	17,14	0,52	T,72
16,11	1,42 ₇	22,36	21,68	0,67	T,83
17,52	1,35 ₆	28,01	27,10	0,91	T,96
16,55	1,40 ₄	25,49	24,71	0,78	T,89
15,35	1,46 ₈	20,52	19,92	0,60	T,78
14,53	1,51 ₅	17,62	17,14	0,48	T,68
13,92	1,55 ₂	15,07	14,65	0,42	T,62
12,88	1,62 ₀	10,40	10,12	0,28	T,44
11,90	1,69 ₁	6,18	6,01	0,17	T,22
11,48	1,72 ₃	4,98	4,83	0,15	T,19

TABLA XLIV

Pastilla C₁ 600

Flujo: 0,165 cm³/minuto

M.V.	10 ³ /T	cm ³ H ₂ + Propi- leno /minuto	cm ³ H ₂ minuto	cm ³ Propi- leno/min.	log.cm ³ Propi- leno/minuto.
11,71	1,706	1,77	1,63	0,135	1,13
13,60	1,571	4,60	4,23	0,372	1,57
15,10	1,481	8,91	8,25	0,66	1,82
16,52	1,405	14,39	13,34	1,05	0,02
17,62	1,351	20,87	19,42	1,45	0,16
18,17	1,326	24,47	22,77	1,70	0,23
16,62	1,401	17,30	16,10	1,20	0,08
14,50	1,517	7,44	6,89	0,55	1,74
12,95	1,614	3,11	2,84	0,27	1,43
11,40	1,730	0,80	0,69	0,10	1,02

III.- 2 .- MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD

Se midió la conductividad de las pastillas que se indican en la Tabla V (página 35), durante su trabajo como catalizadores, esto es, en atmósfera de isopropanol y sus productos de descomposición.

También se efectuó la medida de la conductividad de los catalizadores A 1000, B 1000, C 1000, D 1000 y E 1000 en atmósfera de hidrógeno.

Así mismo se midió la variación de la conductividad con el tiempo a temperatura constante para los catalizadores C₁ 1000 en atmósfera de isopropanol y C₂ 1000 en atmósfera de hidrógeno.

Igualmente se midió la variación de la conductividad del catalizador A 1000 al variar el flujo de isopropanol.

III.- 2.a .- Modo de efectuar una medida.

Como ya hemos dicho, las medidas de conductividad se realizan al mismo tiempo que las de actividad; nosotros, en nuestra técnica de trabajo, las efectuamos inmediatamente después de la última lectura de desprendimiento de hidrógeno a cada temperatura. Para ello, estabilizada ya la temperatura para la medida de actividad, se comprueba que la resistencia medida en el puente permanece también constante, y se anota ésta. Para ello, se elige la relación

de brazos conveniente para equilibrar el puente con la máxima sensibilidad, mediante los dos correspondientes mandos; también se comprueba cuál de los dos "Helipot" debe emplearse. A continuación se da, con el oportuno mando, el brillo más conveniente y se hace girar el dial del Helipot hasta que la elipse que se forma en la pantalla tenga su eje horizontal. Con objeto de facilitar la nivelación del puente se hizo grabar en la placa frontal del chasis correspondiente al tubo de rayos catódicos, un haz de rectas paralelas horizontales.

La resistencia de la pastilla vendrá dada por la fórmula:

$$R = (\text{Relación de brazos}) \cdot (\text{Resistencia del helipot}) \quad (3)$$

la relación de brazos se lee directamente y la resistencia del Helipot viene dada, según que se use el de $1K\Omega$ o el de $100 K\Omega$, por las fórmulas:

$$R_{1K\Omega} = \frac{\text{nº de divisiones del dial}}{1500} \cdot 10^3 \quad (4)$$

$$R_{100 K\Omega} = \frac{\text{nº de divisiones del dial}}{1500} \cdot 10^5 \quad (5)$$

donde el factor 1500 es debido a que, por ser el modelo del Helipot el W 15, los diales tienen 1500 divisiones.

III.-2.b.- Ejemplo de una medida.

En la Tabla XLV damos como ejemplo un conjunto

típico de resultados. En ella las tres primeras columnas tienen el mismo significado que en la Tabla VI . Las tres siguientes son los datos del puente y representan respectivamente: Relación de brazos, Helipot empleado y nº de divisiones del dial . Finalmente, las dos últimas columnas indican, una la resistencia de la pastilla en ohmios y la otra el logaritmo del inverso de esta resistencia.

TABLA XLV

Pastilla B ₁ 600				Conductividad en isopropanol			
Tiempo 0 = 10 h 15 m.				Fecha 1 de marzo de 1955			
Hora	M.V.	$10^3/T$	Brazos	Helipot	Medida	Resistencia	log. 1/R
2 ^h 40 ^m	13,85	1,557	10:1	10 ³	181	$1,21 \cdot 10^3$	4,918
3 ^h 10 ^m	14,98	1,489	1:1	"	940	$6,27 \cdot 10^2$	7,203
3 ^h 30	16,60	1,402	1:1	"	540	3,60 "	5,443
3 ^h 50	17,10	1,376	1:1	"	440	2,91 "	5,232
4 ^h 15 ^m	17,96	1,336	1:1	"	296	1,97 "	5,703
" 35	17,00	1,382	1:1	"	298	1,99 "	5,700
" 50	16,00	1,433	1:1	"	320	2,11 "	5,669
5 ^h 15	14,90	1,492	1:1	"	355	2,37 "	5,624
" 30	14,38	1,524	1:1	"	368	2,45 "	5,608
" 50	13,25	1,595	1:1	"	365	2,43 "	5,613
6 ^h 00 ^m	12,22	1,667	1:1	"	361	2,41 "	5,617
" 20	11,60	1,715	1:1	"	369	2,46 "	5,607
" 35	12,80	1,626	1:1	"	372	2,48 "	5,604
" 50	14,00	1,547	1:1	"	382	2,55 "	5,593
7 ^h 00 ^m	15,65	1,452	1:1	"	350	2,33 "	5,630

Con los datos de la tabla XLV se han representado gráficamente las variaciones de $\log. 1/R - 10^3/T$, que pueden verse en la figura 12, donde los puntos marcados o

B_1 600°C

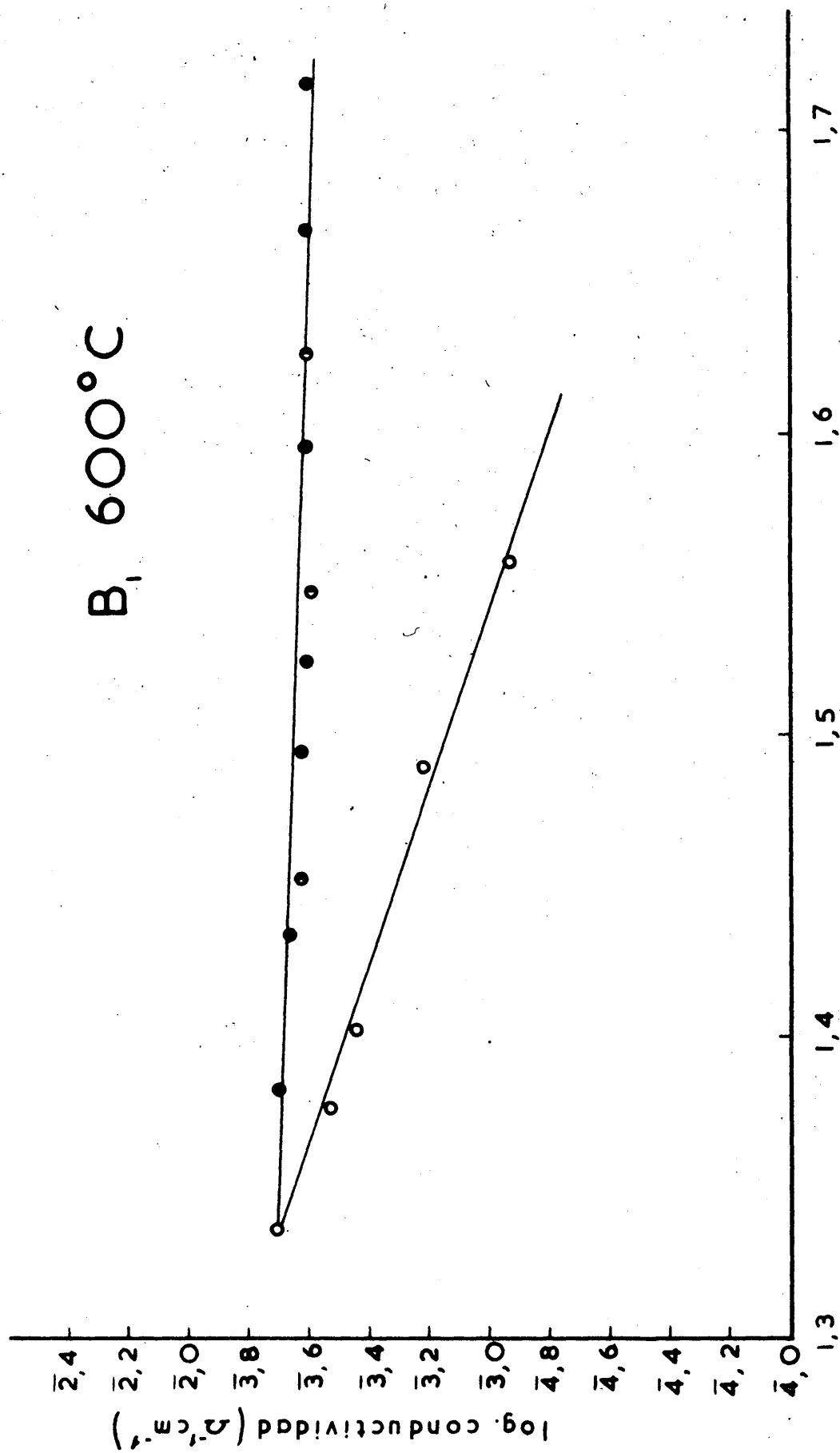


FIGURA 12

pertenecen al curso ascendente de temperaturas, los marcados con \bullet al curso descendente, y los marcados con \circ al subsiguiente curso ascendente.

III.- 2.c.- Tablas de resultados experimentales.

A continuación se dan las tablas de resultados finales de conductividad para los distintos catalizadores, distribuidas de la siguiente manera:

Tablas XLVI a LXXVII, ambas inclusive : conductividad de las pastillas indicadas en la Tabla V, en atmósfera de isopropanol y sus productos de descomposición.

Tablas LXXVIII a LXXXII, ambas inclusive : conductividad de los catalizadores A 1000, B 1000, C 1000, D 1000 y E 1000 en atmósfera de hidrógeno.

Tablas LXXXIII y LXXXIV, variación de la conductividad con el tiempo a temperatura constante para los catalizadores C₁ 1000 en atmósfera de isopropanol y C₂ 1000 en atmósfera de hidrógeno respectivamente.

Tabla LXXXV : variación de la conductividad del catalizador A 1000, al variar el flujo de isopropanol.

TABLA XLVI

Pastilla A, 600

En isopropanol

M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. $1/R$
11,21	1,744	1,76 • 10^3	2,754
12,09	1,676	2,27 • 10^2	1,644
13,13	1,603	1,28 • 10^2	1,892
14,50	1,517	7,47 • 10	1,122
16,00	1,433	3,21 • 10	2,282
17,02	1,381	8,34 • "	2,079
17,65	1,349	6,74 • "	2,171
18,20	1,325	5,45 • "	2,263
17,76	1,343	5,35 • "	2,271
17,46	1,359	5,01 • "	2,299
16,50	1,407	5,02 • "	2,298
15,52	1,459	5,09 • "	2,293
15,21	1,476	5,21 • "	2,282
14,90	1,494	5,35 • "	2,272
14,10	1,541	5,68 • "	2,245
13,40	1,586	6,08 • "	2,215
12,93	1,617	6,48 • "	2,185
12,48	1,649	6,90 • "	2,161
12,28	1,663	7,23 • "	2,141
11,85	1,695	7,70 • "	2,114
11,63	1,712	8,00 • "	2,098

TABLA XLVII

Pastilla A, 600

En isopropanol

M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. $1/R$
11,30	1,738	1,08 • 10^3	2,967
12,28	1,663	1,20 • 10^2	1,921
13,32	1,591	6,67 • 10	2,176
14,31	1,529	5,09 • "	2,293
15,44	1,463	4,49 • "	2,346
15,93	1,436	4,61 • "	2,335
17,42	1,361	3,89 • "	2,409
18,02	1,333	3,53 • "	2,450
17,23	1,370	3,45 • "	2,462
16,75	1,394	3,45 • "	2,462
16,12	1,426	3,50 • "	2,454
15,28	1,472	3,50 • "	2,454
14,20	1,535	3,59 • "	2,444
12,92	1,617	3,86 • "	2,412
11,88	1,693	4,23 • "	2,373
11,63	1,712	4,38 • "	2,357

TABLA XLVIII

Pastilla A ₁ 1000		En isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,75	1,703	1,135 . 10^2	3,944
12,60	1,639	9,01 . 10	2,046
13,50	1,579	7,95 . "	2,100
14,50	1,517	6,24 . "	2,205
15,50	1,460	5,45 . "	2,264
16,60	1,402	4,96 . "	2,304
17,50	1,357	4,72 . "	2,326
18,30	1,321	4,38 . "	2,358
17,50	1,357	4,29 . "	2,368
16,40	1,411	4,38 . "	2,358
16,00	1,433	4,43 . "	2,354
15,60	1,454	4,53 . "	2,344
14,60	1,511	4,81 . "	2,318
13,70	1,566	5,20 . "	2,284
12,60	1,639	5,88 . "	2,231
11,60	1,715	6,71 . "	2,174
11,20	1,745	7,28 . "	2,138

TABLA XLIX

Pastilla A ₂ 600		En isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
12,12	1,674	2,50 . 10^2	3,602
13,15	1,602	1,01 . 10^2	3,994
14,28	1,530	6,83 . 10	2,165
15,50	1,460	5,42 . 10	2,266
16,67	1,398	7,53 . "	2,122
17,00	1,382	7,20 . "	2,142
17,54	1,355	6,00 . "	2,222
17,80	1,343	4,77 . "	2,321
18,21	1,324	3,84 . "	2,415
18,00	1,334	3,41 . "	2,466
17,10	1,376	3,41 . "	2,466
15,97	1,434	3,47 . "	2,458
15,52	1,459	3,54 . "	2,450
14,61	1,511	3,69 . "	2,433
13,78	1,561	3,87 . "	2,410
13,27	1,594	4,09 . "	2,387
12,63	1,638	4,33 . "	2,362
12,05	1,680	4,49 . "	2,346

TABLA L

Pastilla A₂ 800

En isopropanol

M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,74	1,704	1,8 · 10 ²	3,742
12,39	1,655	8,80 · 10	3,055
13,40	1,586	4,88 · "	2,311
14,45	1,520	4,50 · "	2,345
15,45	1,462	4,23 · "	2,373
16,20	1,422	4,65 · "	2,332
16,73	1,395	4,68 · "	2,329
17,50	1,357	4,13 · "	2,373
17,92	1,338	3,61 · "	2,441
17,39	1,362	3,39 · "	2,469
16,95	1,384	3,38 · "	2,474
16,19	1,423	3,29 · "	2,482
15,51	1,459	3,23 · "	2,491
14,33	1,527	3,24 · "	2,488
13,38	1,587	3,32 · "	2,478
12,68	1,634	3,43 · "	2,465
11,84	1,696	3,57 · "	2,446

TABLA LI

Pastilla A₂ 1000

En isopropanol

M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,52	1,719	1,72 · 10 ²	3,764
13,05	1,60	1,42 · 10 ²	3,847
14,66	1,508	1,17 · 10 ²	3,930
16,60	1,402	7,28 · 10	3,138
18,20	1,325	5,73 · "	3,242
16,60	1,402	6,40 · "	3,194
14,50	1,517	8,47 · "	3,072
13,65	1,569	1,01 · "	3,996
12,52	1,646	1,32 · "	3,878
11,55	1,717	1,68 · "	3,774
13,00	1,613	1,29 · "	3,888
14,50	1,517	8,32 · "	3,018
16,45	1,409	7,00 · "	3,155
18,20	1,325	5,81 · "	3,236
16,50	1,407	6,67 · "	3,176
14,50	1,517	8,66 · "	3,062
13,00	1,613	1,13 · 10 ²	3,948
12,50	1,647	1,27 · 10 ²	3,894
11,51	1,720	1,61 · 10 ²	3,794

TABLA LII

Pastilla A ₃ 600		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
12,16	1,671	2,19 . 10 ²	3,658
14,00	1,547	9,40 . 10	2,026
15,44	1,463	4,90 . "	2,309
16,33	1,414	8,17 . "	2,088
17,32	1,366	7,33 . "	2,133
18,08	1,330	5,86 . "	2,231
17,63	1,350	5,01 . "	2,300
16,61	1,401	4,87 . "	2,311
15,70	1,449	4,93 . "	2,306
15,18	1,478	4,95 . "	2,304
14,20	1,535	5,03 . "	2,298
13,55	1,576	5,15 . "	2,288
12,48	1,649	5,43 . "	2,264
11,71	1,706	5,71 . "	2,242
11,27	1,739	5,95 . "	2,225

TABLA LIII

Pastilla A ₃ 800		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
11,28	1,663	2,13 . 10 ²	3,671
13,42	1,584	8,53 . 10	2,068
14,90	1,494	5,47 . "	2,262
16,78	1,392	6,65 . "	2,176
17,98	1,335	5,12 . "	2,291
17,39	1,362	4,83 . "	2,316
16,74	1,395	4,77 . "	2,321
15,65	1,452	4,89 . "	2,311
14,51	1,517	5,05 . "	2,298
13,32	1,591	5,31 . "	2,275
12,52	1,646	5,59 . "	2,253

TABLA LIV

Pastilla A₃ 1000

En isopropanol

M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
13,40	1,586	2,71 . 10^2	1,567
14,44	1,520	2,12 . 10^2	1,674
14,50	1,517	2,03 . 10^2	1,698
15,74	1,446	1,48 . 10^2	1,831
16,73	1,395	1,173 . 10^2	1,930
18,35	1,318	7,09 . 10	2,151
17,50	1,357	6,86 . 10	2,164
15,89	1,438	8,13 . 10	2,090
15,15	1,479	9,34 . 10	2,030
14,20	1,535	1,07 . 10^2	1,970
12,56	1,643	1,30 . 10^2	1,886
11,71	1,706	1,42 . 10^2	1,845

TABLA LV

Pastilla B₁ 600

En isopropanol

M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
13,85	1,557	1,21 . 10^3	1,918
14,98	1,489	6,27 . 10^2	1,203
16,60	1,402	3,60 . 10^2	1,443
17,10	1,376	2,93 . 10^2	1,532
17,96	1,336	1,97 . 10^2	1,703
17,00	1,382	1,99 . 10^2	1,700
16,00	1,433	2,18 . 10^2	1,669
14,90	1,494	2,37 . 10^2	1,624
14,38	1,524	2,45 . 10^2	1,608
13,25	1,595	2,43 . 10^2	1,613
12,22	1,667	2,41 . 10^2	1,617
11,60	1,715	2,46 . 10^2	1,607
12,80	1,626	2,48 . 10^2	1,604
14,00	1,547	2,55 . 10^2	1,593
15,65	1,452	2,33 . 10^2	1,630

TABLA LVI

Pastilla B₁ 800

En isopropanol

M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,48	1,723	1,74	10 ³
12,78	1,627	1,02	"
14,28	1,530	8,53	10 ²
15,10	1,482	8,00	"
16,11	1,427	8,07	"
17,05	1,379	7,87	"
18,20	1,325	6,41	"
17,08	1,377	6,17	"
16,05	1,430	6,25	"
14,78	1,501	6,36	"
13,92	1,552	6,47	"
13,20	1,599	6,55	"
12,19	1,669	6,63	"
11,80	1,700	6,72	"
11,25	1,741	6,87	"
			4,758
			4,992
			3,068
			3,096
			3,093
			3,104
			3,192
			3,209
			3,203
			3,196
			3,188
			3,183
			3,178
			3,172
			3,161

TABLA LVII

Pastilla B₁ 1000

En isopropanol

M. V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,50	1,721	1,11 . 10^4	3,953
12,75	1,629	4,25 . 10^3	4,370
14,24	1,532	2,63 . "	4,580
15,25	1,474	2,20 . "	4,656
16,25	1,419	1,89 . "	4,773
18,32	1,320	1,39 . "	4,857
17,30	1,367	9,60 . 10^2	3,017
16,41	1,411	1,01 . 10^3	4,997
14,35	1,526	1,13 . "	4,948
12,80	1,626	1,27 . "	4,895
11,38	1,731	1,47 . "	4,883

TABLA LVIII

Pastilla B ₂ 600		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
12,02	1,682	1,44 · 10 ³	2,842
13,65	1,569	6,67 · 10 ²	3,176
15,47	1,461	3,46 "	3,460
18,08	1,330	1,40 "	3,853
16,60	1,402	1,40 "	3,853
15,07	1,484	1,58 "	3,801
13,61	1,572	1,73 "	3,761
12,74	1,630	1,81 "	3,743

TABLA LIX

Pastilla B ₂ 800		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
11,50	1,721	2,392 · 10 ³	2,620
13,45	1,582	1,60 "	2,796
15,45	1,462	1,28 "	2,892
16,68	1,398	1,36 "	2,866
18,03	1,332	9,70 · 10 ²	3,014
17,28	1,368	7,00 "	3,150
16,73	1,395	7,47 "	3,127
14,48	1,518	7,88 "	3,104
13,00	1,613	8,25 "	3,084
11,45	1,725	9,20 "	3,036

TABLA LX

Pastilla B ₂ 1000		En isopropanol		
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R	
11,4 ₀	1,73 ₀	2,3 ₀ · 10 ³	4,637	
12,8 ₀	1,62 ₆	1,45 " "	4,839	
14,6 ₀	1,51 ₁	9,6 ₀ · 10 ²	3,018	
16,6 ₀	1,40 ₂	8,27 " "	3,083	
18,3 ₀	1,32 ₁	6,33 " "	3,198	
16,5 ₃	1,40 ₅	6,40 " "	3,193	
14,6 ₁	1,51 ₁	6,53 " "	3,184	
14,2 ₅	1,53 ₂	6,67 " "	3,176	
12,8 ₀	1,62 ₆	7,07 " "	3,150	
11,6 ₀	1,71 ₅	7,73 " "	3,111	

TABLA LXI

Pastilla B₃ 600 En isopropanol

M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R	
14,7 ₀	1,50 ₆	1,01 · 10 ³	4,992	
14,9 ₀	1,49 ₄	8,8 ₀ · 10 ²	3,055	
16,4 ₀	1,41 ₁	4,94 " "	3,306	
17,9 ₀	1,33 ₉	3,04 " "	3,517	
15,7 ₀	1,44 ₉	3,40 " "	3,468	
14,1 ₃	1,53 ₉	4,11 " "	3,386	
12,5 ₀	1,64 ₇	4,53 " "	3,344	
11,6 ₂	1,71 ₃	4,66 " "	3,320	

TABLA LXII

Pastilla B ₃ 800		En isopropanol		
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R	
14,40	1,522	2,90 • 10 ²	1,536	
15,50	1,460	2,62 "	1,582	
15,50	1,460	2,62 "	1,582	
16,80	1,391	2,50 "	1,602	
18,07	1,331	2,07 "	1,684	
16,67	1,398	2,01 "	1,698	
15,15	1,479	2,06 "	1,686	
13,65	1,569	2,16 "	1,665	
12,15	1,672	2,43 "	1,613	

TABLA LXIII

Pastilla B ₃ 1000		En isopropanol		
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R	
11,60	1,715	4,72 • 10 ³	1,326	
13,28	1,593	1,82 "	1,740	
15,00	1,488	9,86 • 10 ²	1,006	
16,40	1,411	8,53 "	1,070	
18,02	1,333	6,66 "	1,176	
17,20	1,372	6,86 "	1,164	
16,12	1,426	6,98 "	1,156	
14,65	1,509	7,20 "	1,143	
13,65	1,569	8,78 "	1,056	
12,22	1,667	1,05 "	1,980	
11,40	1,730	1,22 "	1,913	

TABLA LXIV

Pastilla C ₁ 600		en isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,30	1,738	3,26 . 10^5	5,438
12,08	1,677	3,25 "	5,648
13,62	1,571	7,58 . 10^4	5,120
15,11	1,481	3,27 "	5,486
16,45	1,409	1,94 "	5,712
17,49	1,357	1,26 "	5,900
17,62	1,351	1,29 "	5,883
18,17	1,326	1,37 "	5,862
16,66	1,399	2,48 "	5,606
14,50	1,517	5,78 "	5,238
12,97	1,614	1,57 . 10^5	6,804
11,40	1,730	3,37 "	5,420

TABLA LXV

Pastilla C ₁ 800		en isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,35	1,734	4,42 . 10^4	5,356
13,15	1,602	1,366 "	5,864
14,57	1,603	9,32 . 10^3	4,030
15,95	1,435	1,01 . 10^4	5,994
17,30	1,367	4,57 "	5,344
18,18	1,326	4,39 "	5,358
16,75	1,394	7,53 "	5,123
15,62	1,453	1,38 . 10^5	6,860
14,21	1,534	2,48 "	6,622
13,08	1,607	4,35 "	6,362
11,58	1,716	9,45 "	6,025

TABLA LXVI

Pastilla C ₁ 1000		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
11,56	1,717	1,73 . 10 ⁴	5,761
12,00	1,684	1,60 "	5,796
12,80	1,626	1,12 "	5,948
14,00	1,547	8,66 . 10 ³	4,064
15,45	1,462	9,35 . 10 ⁴	5,030
17,00	1,382	8,46 "	5,072
18,25	1,323	1,86 "	5,730
17,00	1,382	2,25 "	5,647
15,50	1,460	3,06 "	5,512
14,00	1,547	4,47 "	5,352
12,02	1,682	8,05 "	5,094

TABLA LXVII

Pastilla C ₂ 600		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
11,82	1,698	1,07 . 10 ⁵	6,970
12,80	1,626	2,33 . 10 ⁴	5,632
12,97	1,614	1,82 "	5,741
14,55	1,514	9,47 . 10 ³	4,024
16,25	1,419	1,26 . 10 ⁴	5,900
17,44	1,360	1,57 "	5,803
18,46	1,313	1,53 "	5,814
17,10	1,376	2,40 "	5,620
16,14	1,425	3,10 "	5,510
15,33	1,470	3,60 "	5,444
14,28	1,530	5,22 "	5,282
13,08	1,607	9,14 "	5,040
11,48	1,723	2,45 . 10 ⁵	6,610

TABLA LXVIII

Pastilla O ₂ 800		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
12,15	1,672	4,65 • 10 ³	4,332
13,45	1,582	2,68 "	4,572
14,70	1,506	2,48 "	4,608
16,05	1,430	8,15 "	4,090
16,92	1,386	2,50 • 10 ⁴	4,602
18,22	1,324	1,87 "	4,728
16,76	1,393	2,48 "	4,605
15,30	1,471	3,86 "	4,414
14,00	1,547	6,32 "	4,200
13,00	1,613	1,17 • 10 ⁵	4,932
12,10	1,676	1,88 "	4,724
11,00	1,762	2,88 "	4,541

TABLA LXIX

Pastilla O ₂ 1000		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
11,18	1,747	7,88 • 10 ³	4,104
13,12	1,604	3,93 "	4,406
14,80	1,499	2,85 "	4,545
15,50	1,460	4,63 "	4,335
15,50	1,460	9,46 "	4,024
17,00	1,382	6,96 • 10 ⁴	4,157
18,32	1,320	2,03 "	4,692
17,00	1,382	2,96 "	4,528
15,53	1,458	4,70 "	4,328
14,00	1,547	7,73 "	4,112
12,10	1,676	1,80 • 10 ⁵	4,745

TABLA LXX

Pastilla C ₃ 600		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
11,62	1,713	1,59 • 10 ⁴	5,798
12,31	1,661	7,06 • 10 ³	4,151
13,50	1,579	3,18 "	4,498
14,80	1,499	3,90 "	4,410
15,90	1,438	5,54 "	4,257
15,96	1,435	6,45 "	4,191
17,00	1,382	1,02 • 10 ⁴	5,994
18,32	1,320	8,91 • 10 ³	4,050
18,32	1,320	9,55 "	4,020
16,85	1,389	1,53 • 10 ⁴	5,814
15,70	1,449	2,32 "	5,634
14,50	1,517	3,83 "	5,417

TABLA LXXI

Pastilla C ₃ 800		En isopropanol	
M.V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R
11,70	1,706	1,60 • 10 ⁴	5,796
13,90	1,554	2,52 • 10 ³	4,600
15,40	1,465	2,67 "	4,574
16,15	1,425	2,01 • 10 ⁴	5,700
17,57	1,353	1,70 "	5,770
18,03	1,332	9,55 • 10 ³	4,020
16,90	1,387	9,00 "	4,046
16,10	1,427	1,05 • 10 ⁴	5,980
14,85	1,497	1,53 "	5,814
13,95	1,551	2,06 "	5,687
14,07	1,543	2,14 "	5,670
16,15	1,425	1,14 "	5,944
18,20	1,325	5,32 • 10 ³	4,274

TABLA LXXII

Pastilla C/ 1000		En isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,82	1,698	5,85 • 10^3	7,233
13,09	1,606	3,34 "	4,476
14,87	1,496	2,14 "	4,669
15,01	1,487	4,62 "	4,336
16,86	1,389	4,14 • 10^4	5,384
16,88	1,388	2,68 "	5,572
14,95	1,491	4,77 "	5,321
13,08	1,607	9,50 "	7,022

TABLA LXXIII

Pastilla A 1000		En isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,18	1,747	3,18 • 10^2	7,497
13,10	1,605	1,34 "	4,873
14,58	1,513	7,91 • 10	4,102
15,60	1,454	5,98 "	5,223
16,50	1,407	4,34 "	5,363
18,25	1,323	2,92 "	5,534
17,19	1,372	2,94 "	5,531
16,12	1,426	3,01 "	5,522
15,21	1,476	3,16 "	5,501
13,68	1,567	3,66 "	5,436
12,90	1,619	4,26 "	5,370
12,09	1,676	4,96 "	5,304
11,58	1,716	5,29 "	5,273

TABLA LXXIV

Pastilla B 1000		En isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,30	1,738	8,25 . 10^6	7,084
12,79	1,626	2,50 "	7,603
13,33	1,590	1,60 "	7,796
13,91	1,553	1,02 "	7,991
14,85	1,497	5,01 . 10^5	6,300
15,66	1,451	2,65 "	6,577
16,50	1,407	1,23 "	6,812
17,65	1,349	8,20 . 10^4	5,086
18,30	1,321	5,93 "	5,222
17,14	1,374	1,13 . 10^5	6,945
15,80	1,443	2,95 "	6,510
14,62	1,510	6,70 "	6,174
14,36	1,525	8,30 "	6,081
13,59	1,573	1,62 . 10^6	7,790
12,95	1,616	2,48 "	7,605
12,50	1,647	3,30 "	7,482
11,40	1,730	5,00 "	7,301

TABLA LXV

Pastilla C 1000		En isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
16,93	1,385	5,84 . 10^7	8,234
17,64	1,350	4,13 "	8,384
18,27	1,322	2,40 "	8,620
17,60	1,352	3,14 "	8,502
15,70	1,449	4,72 "	8,326
15,05	1,485	6,21 "	8,200
14,72	1,505	7,66 "	8,115
14,62	1,510	7,83 "	8,106
13,82	1,558	1,00 . 10^8	8,000

TABLA LXXVI

Pastilla D 1000		En isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	$\log. 1/R$
15,68	1,450	9,80 • 10^7	8,008
15,81	1,442	8,30 "	8,081
16,10	1,427	6,45 "	8,190
16,42	1,410	4,90 "	8,310
17,65	1,349	1,46 "	8,837
18,00	1,334	8,86 • 10^6	7,052
18,30	1,321	6,26 "	7,203
17,40	1,362	7,13 "	7,147
16,90	1,387	1,06 • 10^7	8,977
16,70	1,397	1,18 "	8,928
15,90	1,438	1,88 "	8,725
15,53	1,458	2,71 "	8,567
15,32	1,470	2,96 "	8,528
14,93	1,492	4,27 "	8,369
14,52	1,516	4,64 "	8,334

TABLA LXXVII

Pastilla E 1000		En isopropanol	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	$\log. 1/R$
17,05	1,379	6,10 • 10^7	8,214
17,27	1,368	4,68 "	8,334
17,50	1,357	1,67 "	8,770
17,73	1,346	1,00 "	7,008
18,20	1,325	4,13 • 10^6	7,380
18,60	1,307	2,96 "	7,524
18,02	1,333	3,98 "	7,409
17,50	1,357	4,95 "	7,300
16,80	1,391	7,85 "	7,106
16,37	1,412	9,99 "	7,005
15,74	1,446	1,97 • 10^7	8,708
15,38	1,466	2,87 "	8,544

TABLA LXXVIII

Pastilla A 1000		En hidrógeno	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,29	1,738	2,60 · 10 ²	1,585
13,47	1,581	1,19 · "	1,922
14,70	1,506	9,08 · 10	2,042
15,30	1,471	6,67 · "	2,176
16,55	1,404	5,92 · "	2,228
18,20	1,325	4,96 · "	2,304
17,01	1,381	5,47 · "	2,262
16,14	1,425	5,92 · "	2,228
14,90	1,494	6,67 · "	2,176
14,10	1,541	1,06 · 10 ²	3,972

TABLA LXXIX

Pastilla B 1000		En hidrógeno	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,40	1,710	3,34 · 10 ⁵	5,476
12,68	1,634	6,95 · 10 ⁴	4,158
14,53	1,515	6,00 · "	2,222
17,00	1,382	3,42 · 10 ⁵	5,468
18,10	1,330	2,02 · "	6,694
16,90	1,387	4,47 · "	5,350
14,88	1,495	2,06 · 10 ⁶	7,686
13,00	1,613	7,16 · "	7,145
11,99	1,685	1,20 · 10 ⁷	8,920
11,00	1,762	1,87 · "	8,728

TABLA LXXX

Pastilla C 1000		En hidrógeno	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
15,35	1,468	6,74 • 10^7	8,172
16,55	1,404	3,56 • "	8,449
17,30	1,367	2,26 • "	8,646
18,02	1,333	1,48 • "	8,833
17,33	1,365	2,17 • "	8,644
16,22	1,421	4,32 • "	8,365
15,80	1,443	5,68 • "	8,246
14,90	1,494	8,32 • "	8,080

TABLA LXXXI

Pastilla D 1000		En hidrógeno	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
11,56	1,717	3,22 • 10^7	8,493
13,30	1,592	2,60 • "	8,585
15,20	1,477	1,00 • 10^8	8,000
16,40	1,411	3,93 • 10^7	8,406
17,61	1,351	1,61 • "	8,741
18,20	1,325	1,14 • "	8,945
17,20	1,372	1,18 • "	8,925
16,55	1,404	4,53 • 10^6	7,344
14,00	1,547	9,52 • "	7,021
13,12	1,604	1,24 • 10^7	8,906
12,03	1,681	6,45 • 10^6	7,190

TABLA LXXXII

Pastilla E 1000		En hidrógeno	
M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R
16,20	1,422	4,29 • 10^7	1,368
16,90	1,387	2,25 "	1,647
17,20	1,348	1,35 "	1,868
18,02	1,333	1,11 "	1,953
17,70	1,348	1,27 "	1,894
16,90	1,387	2,16 "	1,665
16,18	1,423	3,60 "	1,444
16,02	1,431	3,82 "	1,418
15,52	1,459	5,56 "	1,255
15,18	1,478	7,65 "	1,116
15,05	1,485	8,60 "	1,066
14,80	1,499	1,00 10^8	1,000

TABLA LXXXIII

Pastilla G, 1000			En isopropanol		
Hora	M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R	Observaciones
0 ^h 00 ^m	11,50	1,721	$1,365 \cdot 10^5$	5,865	Atmósfera de aire Abrimos el paso del alcohol
" 19 ^m					
" 23	11,50	1,721	$2,467 \cdot 10^5$	5,608	
" 25	"	"	$3,347 \cdot 10^5$	5,464	
" 27	"	"	$5,067 \cdot 10^5$	5,297	
" 29	"	"	$8,767 \cdot 10^5$	5,054	
" 31	"	"	$1,433 \cdot 10^6$	4,842	
" 33	"	"	$8,67 \cdot 10^5$	5,066	
" 35	"	"	$5,80 \cdot 10^5$	5,236	
" 40	11,56	1,717	$2,55 \cdot 10^5$	5,594	
" 42	"	"	$1,41 \cdot 10^4$	5,839	Aumentamos la t° , inicialmente R aumenta Comienza a dis- minuir R
" 44	"	"	$8,86 \cdot 10^4$	5,052	
" 46	"	"	$5,20 \cdot 10^4$	5,284	
" 48	"	"	$3,72 \cdot 10^4$	5,429	
" 50	"	"	$2,20 \cdot 10^4$	5,657	
" 52	"	"	$1,92 \cdot 10^4$	5,718	
" 54	"	"	$1,84 \cdot 10^4$	5,734	
" 56	"	"	$1,79 \cdot 10^4$	5,748	
" 58	"	"	$1,72 \cdot 10^4$	5,765	
1 ^h 00 ^m	"	"	$1,74 \cdot 10^4$	5,760	
" 03	"	"	$1,73 \cdot 10^4$	5,761	Aumentamos nueva- mente la t° y con- tinúa disminuyen- do R Comienza a aumen- tar R
" 15					
" 16			1,83	5,737	
" 17			1,78	5,748	
" 20	12,00	1,684	1,60	5,796	
" 23	12,30	1,661	1,44	5,840	
" 24	12,50	1,647	1,36	5,864	
" 28	12,70	1,633	1,27	5,896	
" 33	12,70	1,633	1,26	5,898	
" 40	12,75	1,629	1,14	5,941	
" 49	12,70	1,633	1,14	5,940	Aumentamos nueva- mente la t° y con- tinúa disminuyen- do R Comienza a aumen- tar R
2 ^h 02 ^m	12,80	1,626	1,12	5,948	
" 23	13,9	1,554	$8,54 \cdot 10^3$	4,068	
" 26	"	"	$8,47 \cdot 10^3$	4,072	
" 36					
" 37					

Hora	M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R	Observaciones
2 ^h 38 ^m	13,95	1,551	8,56	$\cdot 10^3$	5,067
40	"	"	8,66	"	5,063
45	"	"	8,73	"	5,059
48	14,00	1,547	8,66	"	5,064
56 ^m	14,10	1,541	9,43	"	5,026
3 ^h 00 ^m	14,10	1,541	9,46	"	5,024
04	14,40	1,522	9,20	"	5,036
10	15,40	1,465	7,93	"	5,100
3 ^h 12 ^m	15,50	1,460	8,11	"	5,092
13	"	"	8,31	"	5,080
14	"	"	8,52	"	5,070
15	15,45	1,462	8,93	"	5,059
16	"	"	9,33	"	5,030
17	"	"	9,63	"	5,015
18	"	"	1,00	$\cdot 10^4$	5,000
19	"	"	1,04	"	5,980
20	"	"	1,09	"	5,960
21	15,50	1,460	1,12	"	5,950
23	"	"	1,22	"	5,915
25	15,55	1,457	1,33	"	5,875
27	15,50	1,460	1,48	"	5,830
28	15,45	1,462	1,58	"	5,800
31	"	"	1,82	"	5,738
33	"	"	1,97	"	5,706
35	"	"	2,18	"	5,662
38	15,50	1,462	2,56	"	5,592
41	"	"	3,02	"	5,520
43	"	"	3,39	"	5,498
47	"	"	4,20	"	5,377
49	"	"	4,73	"	5,325
51	"	"	5,26	"	5,276
53	"	"	5,86	"	5,232
4 ^h 00 ^m	"	"	7,86	"	5,104
04	15,45	1,460	9,35	"	5,030
05					
10	16,20	1,422	8,76	"	5,057
14	16,90	1,387	8,06	"	5,093
20	17,00	1,382	8,46	"	5,072
20	17,00	1,382	8,46	"	5,072
41	18,00	1,334	6,76	"	5,170

Estabilizamos la temperatura.
En el momento en que la t° se estabiliza, comienza a aumentar R

Comenzamos a subir la t° . Al principio aumenta R, pero inmediatamente comienza a disminuir.

Estable

Aumentamos la t° y R va disminuyendo

Hora	M.V.	$10^3/T$	Resistencia	log. $\frac{4}{R}$	Observaciones
4 ^h 45 ^m	18,20	1,325	6,36	.10 ⁴	1,196
49	18,24	1,323	6,42	"	1,192
53	18,25	1,323	6,66	"	1,176
56	18,26	1,322	6,66	"	1,180
59	18,30	1,321	6,35	"	1,183
5 ^h 00 ^m	"	"	6,48	"	1,188
5	"	"	6,35	"	1,200
11	"	"	5,95	"	1,220
16	"	"	5,36	"	1,254
20	"	"	5,04	"	1,296
27	"	"	4,48	"	1,354
31	"	"	4,26	"	1,377
6 ^h 31 ^m	18,25	1,323	1,80	"	1,737
46	17,00	1,382	2,28	"	1,640
58	"	"	2,28	"	1,640
7 ^h 06 ^m	"	"	2,26	"	1,646
9	"	"	2,25	"	1,647
31	15,50	1,460	3,05	"	1,527
36	15,55	1,457	3,00	"	1,513
43	15,50	1,460	3,04	"	1,517
49	14,00	1,547	4,33	"	1,362
54	"	"	4,43	"	1,354
59	"	"	4,44	"	1,352
8 ^h 30 ^m	12,00	1,684	8,08	"	1,092
40	"	"	8,08	"	1,092
50 ^m	12,02	1,682	8,05	"	1,091
9 ^h 15 ^m	14,10	1,542	4,77	"	1,324
30	14,02	1,547	4,82	"	1,318

TABLA LXXXIV

Pastilla C ₂ 1000		En hidrógeno			
Hora	M. V.	10 ³ /T	Resistencia	log. 1/R	Observaciones
0 ^h 00 ^m	11,20	1,745	1,31 · 10 ⁶	7,882	En atmósfera de nitrógeno
30	11,60	1,715	9,86 · 10 ⁵	6,006	
1 ^h 01 ^m	11,63	1,712	7,66 · 10 ⁵	6,115	En atmósfera de hidrógeno
2	11,63	1,712	7,66 "	6,115	
3	"	"	7,46 "	6,127	
4	"	"	7,46 "	6,127	
5	"	"	7,46 "	6,127	
6	11,65	1,710	7,46 "	6,127	
7	"	"	7,26 "	6,139	
8	"	"	" "	"	
9	"	"	" "	"	
10	"	"	" "	"	
11	"	"	7,20 "	6,142	
12	"	"	7,13 "	6,146	
13	"	"	" "	"	
14	11,68	1,708	6,93 "	6,160	
15	"	"	6,73 "	6,172	
16	"	"	7,40 ³ "	6,131	
17	11,69	1,707	7,66 "	6,116	
18	"	"	7,86 "	6,104	
19	"	"	8,13 "	6,090	
20	11,70	1,706	8,13 "	6,090	
21	"	"	8,20 "	6,086	
22	"	"	8,26 "	6,082	
23	"	"	8,40 "	6,076	
24	11,72	1,705	8,53 "	6,070	
25	11,73	1,704	9,00 "	6,046	
26	11,75	1,703	1,02 · 10 ⁶	7,991	
27	11,76	1,701	1,16 "	7,932	
28	11,78	1,701	1,30 "	7,884	
29	11,79	"	1,44 "	7,841	
30	"	"	1,53 "	7,814	
31	"	"	1,60 "	7,796	
32	11,80	1,700	1,68 "	7,772	
33	"	"	1,71 "	7,756	
34	"	"	1,75 "	7,756	
35	"	"	1,80 "	7,745	
36	"	"	1,86 "	7,730	
37	"	"	1,90 "	7,721	
38	11,81	1,699	1,92 "	7,716	

Hora	M. V.	$10^3/T$	Resistencia	log. 1/R	Observaciones
1 ^h 39 ^m	11,8	1,69	1,9	7,70	
40	11,81	1,699	1,95	7,709	
41	11,82	1,698	2,00	7,692	
42	"	"	2,00	7,698	
43	"	"	2,00	7,698	
44	11,83	1,69	2,02	7,684	
45	11,83	1,697	2,05	7,687	
50	11,84	1,696	2,16	7,686	
55	11,90	1,693	2,12	7,672	
2 ^h 00 ^m	"	"	2,11	7,674	
5	"	"	"	"	
10	"	"	"	"	
15	11,9	1,69	"	"	
25	12,00	1,680	"	"	
30	12,00	1,674	1,9	7,70	
35	12,08	1,677	1,89	7,720	
40	12,07	1,676	1,89	7,732	
50	"	"	1,75	7,746	
55	12,0	1,676	1,72	7,758	
3 ^h 00 ^m	12,19	1,676	1,79	7,769	
10	"	"	1,54	7,799	
15	"	"	1,50	7,809	
20	12,07	1,67	1,58	7,824	Estable
4 ^h 00 ^m	13,07	1,618	5,97	6,220	
33	13,3	1,590	3,43	6,466	
5 ^h 05 ^m	13,41	1,580	2,12	6,673	
25	13,45	1,582	1,50	6,816	
45	13,48	1,580	1,23	6,908	
6 ^h 00 ^m	13,47	1,581	9,9	5,008	
15	13,30	1,586	8,63	5,068	
30	13,33	1,599	8,06	5,093	
40	13,20	1,592	7,86	5,104	Estable
7 ^h 20 ^m	14,19	1,533	3,26	5,494	
30	14,12	1,539	3,90	5,534	
40	"	"	2,80	5,556	
8 ^h 10 ^m	14,20	1,53	2,50	5,583	Estable
35	15,10	1,485	2,08	5,697	
45	15,30	1,472	1,72	5,744	
9 ^h 03 ^m	15,72	1,440	1,39	5,866	
10	15,70	1,449	1,37	5,868	
15	15,80	1,444	1,43	5,842	
20	15,80	1,443	1,48	5,830	
25	15,82	1,439	1,6	5,780	
30	15,90	1,437	1,53	5,804	
35	15,91	1,435	1,56	5,804	
40	16,05	1,433	"	"	
50	"	"	"	"	Estable

Hora	M.V.	103/T	Resistencia	log. 1/R	Observaciones
10 ^h 00 ^m	16,87	1,388	1,21 · 10 ⁴	3,916	
10	17,70	1,348	1,02 "	3,991	
11 ^h 00 ^m	18,80	1,299	5,26 · 10 ³	4,279	
10	"	"	5,38 "	4,268	
22	18,72	1,302	5,40 "	4,267	
40	18,69	1,303	5,28 "	4,277	
50	18,65	1,305	5,39 "	4,268	
12 ^h 00 ^m	18,63	1,306	5,46 "	4,262	Estable
30	17,82	1,298	6,72 "	4,172	
45	17,77	1,344	7,45 "	4,128	
13 ^h 00 ^m	17,65	1,349	7,98 "	4,098	
20	17,68	1,348	8,89 "	4,050	
40	17,65	1,349	9,73 · 10 ⁴	4,012	Estable
55	17,55	1,354	1,08 · 10 ⁴	3,960	
14 ^h 15 ^m	16,98	1,383	1,31 "	3,881	
40	16,73	1,395	1,51 "	3,820	
45	16,78	1,392	1,54 "	3,810	Estable
15 ^h 10 ^m	16,13	1,426	1,88 "	3,726	
15	15,92	1,437	2,13 "	3,670	
20	15,90	1,438	2,20 "	3,658	
25	15,85	1,440	2,29 "	3,640	Estable
45	15,10	1,482	2,88 "	3,541	
50	15,02	1,487	3,17 "	3,498	
55	15,00	1,488	3,24 "	3,488	Estables
16 ^h 20 ^m	14,20	1,535	4,22 "	3,374	
30	14,10	1,541	4,53 "	3,343	Estable
17 ^h 00 ^m	13,20	1,599	6,03 "	3,220	
10	13,28	1,593	6,18 "	3,208	
15	13,24	1,596	6,18 "	3,208	Estable
45	12,66	1,636	6,76 "	3,110	
50	12,60	1,639	8,24 · 10 ⁵	3,084	Estable
18 ^h 10	11,50	1,721	1,34 · 10 ⁵	3,087	
30	11,51	1,720	1,33 · 10 ⁵	3,087	Estable

TABLE LXXXVI

Pastilla n 500			En isopropanol	
cm ³ Flujo /minuto	cm ³ H ₂ / minuto	conductividad	log. cm ³ H ₂ /minuto	log. 1/R
0,165	6,13	2,44 · 10 ⁻²	0,788	2,387
0,288	6,60	2,62 · 10 ⁻²	0,820	2,418
0,453	6,81	2,79 · 10 ⁻²	0,833	2,446
0,611	6,74	2,74 · 10 ⁻²	0,824	2,438
0,776	6,78	2,74 · 10 ⁻²	0,831	2,438
0,899	6,81	2,72 · 10 ⁻²	0,833	2,435
1,064	6,97	2,70 · 10 ⁻²	0,843	2,432

III.- 3 .- MEDIDAS DE SUPERFICIE ESPECIFICA.

III.-3.a.-Modo de efectuar una medida .

En esquema el método consiste en determinar los volúmenes comprendidos entre las llaves L_2 , el nivel de mercurio en B, L_7 y L_{14} (figura 8), así como el del bulbo I, entre las llaves L_{13} y L_{14} con los vasos Dewar llenos de aire líquido hasta una determinada altura, y las pastillitas cuya área se va a determinar colocadas en I.

Estos volúmenes se determinan de la siguiente forma:

- 1) Se introduce en el aparato una cantidad de He medida en D, estando cerradas todas las llaves salvo L_3 .
- 2) Se enrasa en B el mercurio a un nivel previamente establecido.
- 3) Se enrasa en F el mercurio de la rama en contacto con el He a un nivel previamente establecido.
- 4) Se lee la presión en F, y, conocida la temperatura ambiente, puede calcularse el volumen del aparato en la zona L_2, B, L_7, F, L_{14} .
- 5) Se abre L_{14} y, una vez establecido el equilibrio y enrasado F de nuevo, se lee la presión y se calcula el nuevo volumen.
- 6) Por diferencia entre ambos se calcula el volumen

L₁₃, I, L₁₄ que se denomina "espacio muerto".

Hay que tener en cuenta que el volumen de la zona L₂, B, L₇, F, L₁₄ ha de determinarse con gran precisión, ya que es una constante del aparato, y en nuestro caso se hizo como media de 6 experiencias y resultó valer 53,35 cm³.

Conocidos estos volúmenes, se procede a admitir cantidades sucesivas, medidas, de N₂ y se leen las presiones de equilibrio con lo cual, conocidas las temperaturas ambiente y del aire líquido, se calculan $\frac{P}{V(P_0 - p)}$ y $\frac{P}{P_0}$, y de la recta se calcula por la fórmula (2) la superficie específica.

Con objeto de evitar el gasto de He, no muy fácil de encontrar en la época en que dieron comienzo estas medidas, nosotros hemos desarrollado un método en el que se usa nitrógeno para la medida del espacio muerto y del volumen del aparato, método que evita la necesidad de la corrección de no idealidad del N₂ a bajas temperaturas

En esencia el método consiste en sustituir el catalizador por un volumen tan aproximado como sea posible, de vidrio (lo cual es relativamente fácil si se conoce la densidad del catalizador empleado) y construir la gráfica volumen de N₂ (en condiciones normales) que se ha introducido en el aparato frente a presión leída en F. Unavez que se tiene esta gráfica es muy fácil calcular V para las distintas presiones de equilibrio, ya que de la gráfica se ob-

N_2

P_{tor}

300
280
260
240
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20

2

4

6

8

10

12

14

16

18

20

22

24

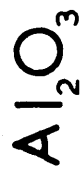
26

28

30

$V (\text{cm}^3)$

FIGURE 13



Desgasificada 15h a temp. ambiente

Peso 0,448₃g

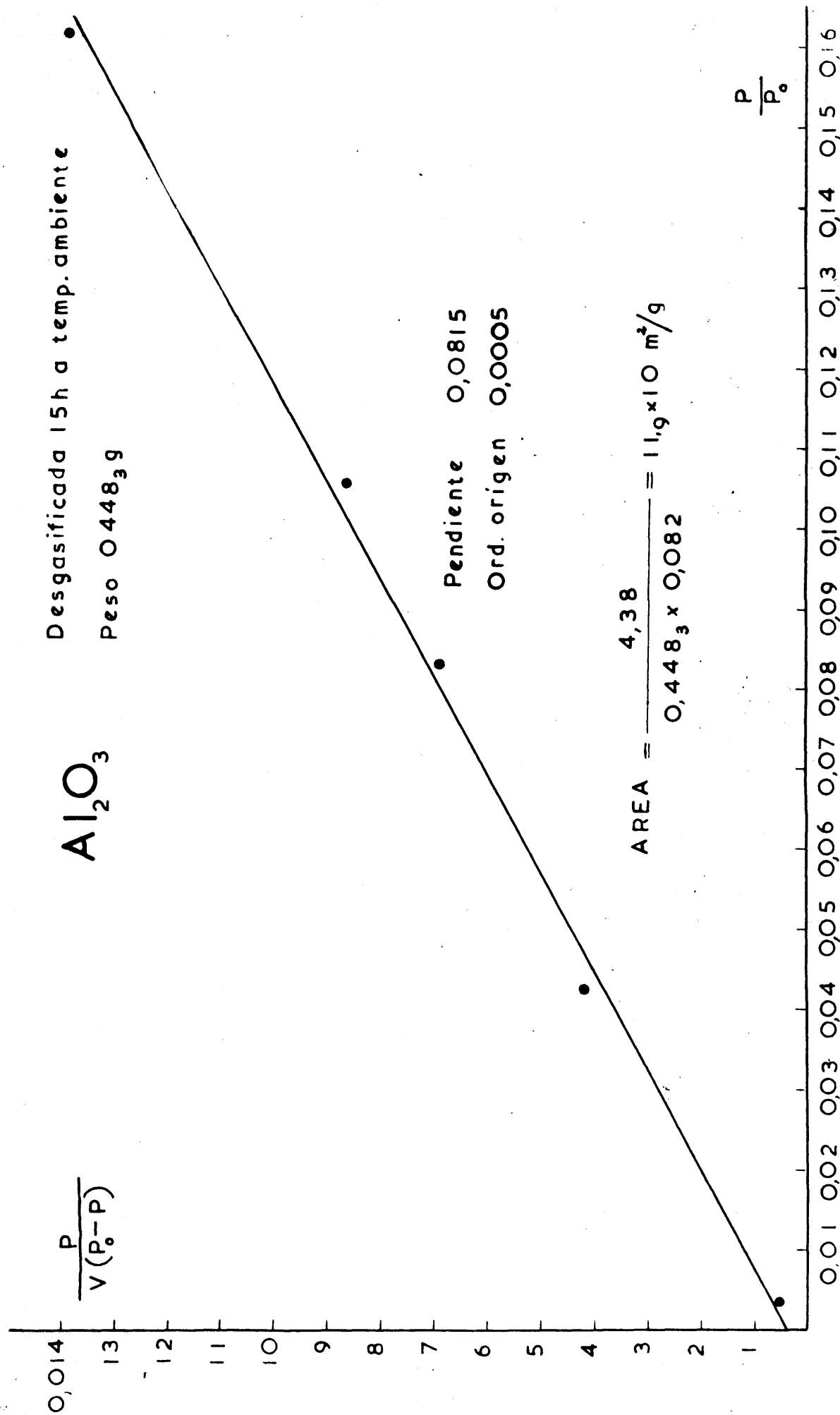


FIGURA 14

tiene directamente la cantidad de N_2 , en condiciones normales, que daría dicha presión si no hubiera adsorción, y la diferencia entre la cantidad admitida y la leída en la gráfica es precisamente V , esto es, el volumen (en condiciones normales) de N_2 que se ha adsorbido.

En la figura 13 se puede ver la curva $v - p$ y en la figura 14, la representación gráfica de la ecuación de B.E.T. para el caso de una catalizador de Al_2O_3 (obtenido a partir de nitrato) cuya área medida en los laboratorios de la I.C.I. de Billingham, por dos veces, dió los resultados 120,2 y 117,3 m^2/g . Como puede verse, el valor obtenido por nosotros fué de $11,9 \cdot 10^3 m^2/g$, que está en perfecta concordancia con los dos anteriores.

En medidas sucesivas, y teniendo en cuenta los errores experimentales del método, así como la dificultad en hallar medidas comparables para distintos catalizadores, hemos determinado el volumen del espacio muerto con nitrógeno, y empleando este dato para el cálculo de la superficie específica en la forma que se verá en el ejemplo.

III.- 3.b .- Ejemplo de una medida.

Los datos experimentales se hallan en la Tabla LXXXVI.

Posteriormente se calculan los volúmenes de N₂ (condiciones normales) que se han introducido en el aparato, que resultan ser:

Punto	Volumen parcial admitido (cm ³)	Volumen total (cm ³)
1	4,46	4,46
2	9,00	13,46
3	7,79	21,25
4	8,18	29,43

Seguidamente se calculan los volúmenes de N₂ (condiciones normales), a cada una de las presiones de equilibrio, que resultan ser:

Volumen en aparato (cm ³)	Volumen espacio muerto (cm ³)	Volumen total
2,76	1,43	4,19
8,44	4,40	12,84
13,38	7,03	20,41
18,58	9,79	28,37

Con el dato del volumen total que queda en el aparato, incluido el espacio muerto y el volumen admitido, se calcula por diferencia la cantidad adsorbida V.

Punto	Volumen admitido (cm ³)	Volumen en el aparato (cm ³)	V
1	4,46	4,16	0,30
2	13,46	12,84	0,62
3	21,25	20,47	0,84
4	29,43	28,37	1,06

Con esto tenemos todos los datos necesarios para construir la gráfica de la ecuación de B.E.T., ya que de la figura 9 se obtiene para p_0 el valor 742 tor.

La disposición usual de los cálculos es:
Puntos

	1	2	3	4
$P_0 - P$	42	129	206	287
V	0,30	0,62	0,84	1,06
$V (P_0 - P)$	210	380	450	482
$\frac{P}{V(P_0 - P)}$	0,200	0,339	0,457	0,595
$\frac{P}{P_0}$	0,0566	0,174	0,278	0,387

Con los valores de $\frac{P}{V (P_0 - P)}$ y $\frac{P}{P_0}$

se ha construido la gráfica de la figura 15, de donde se obtiene para valor de la pendiente 1,26 y de la ordenada en el origen 0,133, con lo cual tenemos usando la ecuación (2) :

$$\text{Area} = \frac{4,38}{0,834 \cdot 1,33} = 3,9 \text{ m}^2/\text{g}$$

C, 1000

Desgasificado 15h a temp. ambiente
Peso 0,834₀

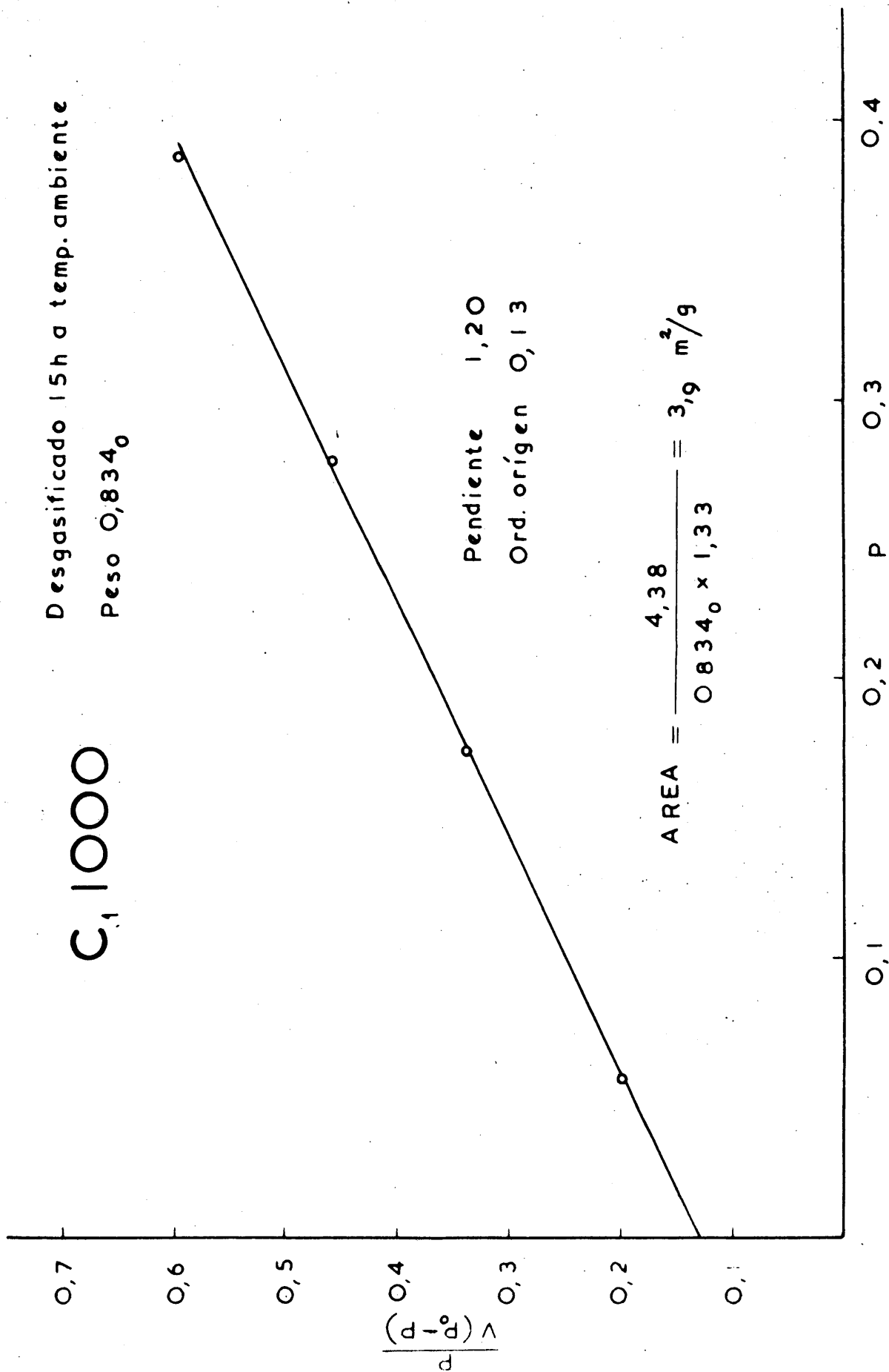


FIGURA 15

III.- 3.o -- Resultados experimentales.

En la Tabla LXXXVII se hallan reunidos los valores de la superficie específica (m^2/g) encontrados para los distintos catalizadores.

TABLA LXXXVII
Superficies específicas en m^2/g

Catalizador base	Temperatura de sinterización (°C)	Contenido en potasio (átomos %)			
		0	8	12	16
A	600		2,8	2,4	2,6
	800		2,0	1,6	1,7
	1000	0,97	0,74	0,76	0,68
B	600		27,7	26,5	25,7
	800		8,3	7,4	6,4
	1000	2,5	3,0	3,1	2,9
C	600		41,0	37,3	32,4
	800		12,3	11,9	8,9
	1000	3,4	3,9	3,6	3,9
D	1000	19,4			
E	1000	9,2			

III .4 .- EXAMEN CON RAYOS X

Como se dijo anteriormente se analizaron por rayos X los catalizadores $A_3 800$, $B_3 800$ y $C_3 800$; también se analizó de la misma manera el ZnO puro que había servido para la preparación de aquéllos.

III.- 4.o.- Resultados experimentales.

En la Tabla LXXXVIII se dan los espacios cristalinicos correspondientes al ZnO , $A_3 800$, $B_3 800$ y $C_3 800$, junto con las intensidades observadas de las reflexiones correspondientes.

Tabla LXXXVIII

ZnO		$A_3 800$		$B_3 800$		$C_3 800$	
d	I	d	I	d	I	d	I
8,33	r	8,45	d				
6,66	mf	6,69	r				
5,28	d	5,35	mf				
4,82	r	4,84	d				
2,43	r	2,44	d	2,68	d	2,68	d
2,19	d	2,19	d	2,36	mf	2,36	mf
1,99	r	1,99	d	1,99	mf		
1,59	r	1,59	r	1,65	d	1,65	d
1,47	mf	1,45	r	1,47	d		
1,36	r	1,36	r			1,39	mf
1,30	mf			1,30	d	1,30	d
1,26	r	1,26	d	1,25	mf	1,25	mf
1,18	r	1,19	d	1,19	mf		
1,15	r	1,15	r	1,15	d	1,15	mf
1,12	d	1,13	d				

TABLA LXXXVIII (Continuación)

ZnO		A ₃ 800		B ₃ 800		O ₃ 800	
d	I	d	I	d	I	d	I
1,09	r	1,09	r	1,10	d	1,10	r
		1,06	nd	1,07	nd	1,07	d
		1,04	nd				
1,02	nd	1,02	nd	1,01	nd		
0,967	r	0,969	nd	0,968	nd		
0,957	nd	0,959	d			0,951	nd
0,937	d	0,940	r	0,939	nd		
0,931	r	0,932	r	0,932	d		
0,921	nd	0,924	nd	0,926	nd		
0,904	nf	0,906	r	0,907	r	0,905	r
		0,899	nd				
		0,895	nd				
				0,881	r	0,880	r
0,877	r	0,877	r	0,877	r		
				0,866	d	0,865	d
		0,854	d	0,857	nd		
0,842	nf	0,844	r	0,844	d		
				0,831	d	0,830	d
				0,826	d		
0,811	nf	0,811	r	0,812	r	0,810	r
0,807	r	0,806	r	0,808	r		
0,802	nf	0,801	r	0,802	r		
0,798	nd			0,799	r	0,799	r

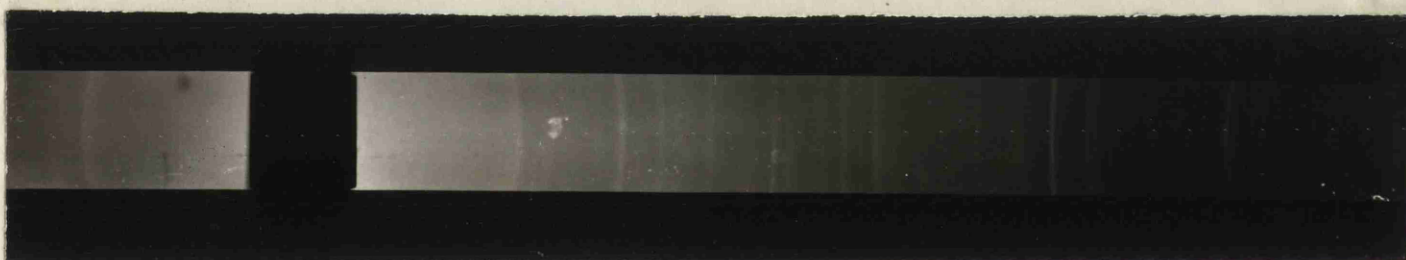
En la figura 16 se reproducen los diagramas Debye obtenidos.



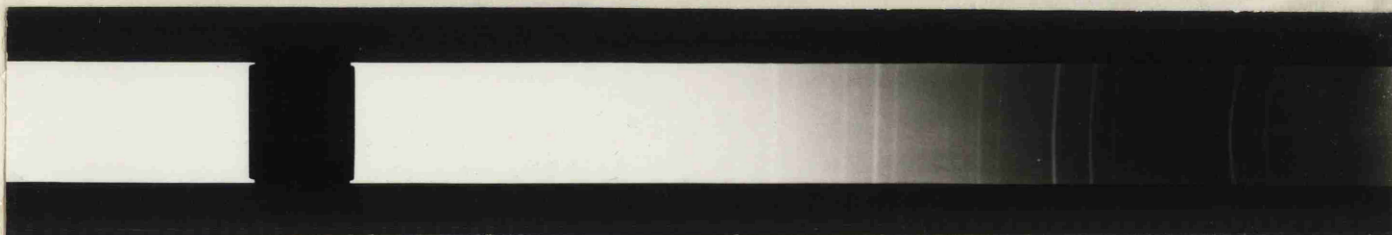
ZnO puro



A₃ 800



B₃ 800



G₃ 800

FIGURA 16

IV.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Antes de comenzar la discusión de los resultados experimentales, daremos unas breves ideas de la estructura de semiconductores, tanto desde su aspecto reticular como electrónico, para pasar seguidamente a exponer los puntos de vista actuales en relación con adsorción química sobre semiconductores.

Seguidamente utilizaremos estas ideas para la discusión de los trabajos experimentales que se han publicado en los últimos años sobre relaciones semiconductividad-actividad catalítica, así como las interpretaciones de datos anteriores a la luz de las nuevas teorías.

Previa una exposición de la posible estructura electrónica y tipo de semiconductor de los distintos óxidos y sus mezclas, pasaremos por fin a la discusión de los resultados, considerando la influencia de las distintas variables: concentración de potasio, concentración de Cr_2O_3 , temperatura de sinterización, etc., sobre la actividad y conductividad, así como sobre las energías de activación de los procesos catalítico y de conducción.

IV.- 1. BREVES CONSIDERACIONES SOBRE LA ESTRUCTURA DE LOS SEMICONDUCTORES.

Presenta grandes dificultades dar una definición exacta y precisa de un semiconductor; sin embargo, en primera aproximación puede decirse que semiconductores son aquellos cuerpos que presentan a 25°C una conductividad eléctrica comprendida en el intervalo $10^{-2} - 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, y cuyo coeficiente de temperatura de la resistencia eléctrica es negativo.

La importancia creciente de los semiconductores en Electrónica, ha hecho que durante los últimos años hayan aparecido un gran número de trabajos de puesta al día (27) y monografías (28), en los que puede encontrarse amplia información sobre este tipo de sustancias. Nosotros nos limitaremos a destacar los aspectos de la teoría de bandas y de la estructura cristalina de semiconductores, que después hemos de necesitar para la discusión de los resultados.

La moderna teoría electrónica de los semiconductores se basa en los trabajos de Wilson (29), que empleó la teoría de bandas para interpretar la conductividad eléctrica de este tipo de sustancias.

El esquema más simple que podemos imaginar para un semiconductor consiste (véase fig.17) en una banda con todos sus niveles electrónicos ocupados, banda de valencia,

y otra con todos sus niveles electrónicos vacíos, banda de conductividad, separadas por una zona (de anchura variable en cada caso) de niveles prohibidos.

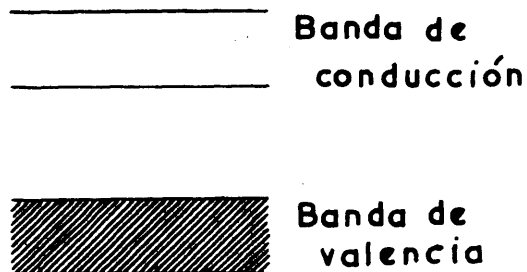


FIGURA 17

Según este esquema, siguiendo las ideas de Wilson, en el cero absoluto, todos los semiconductores serían aisladores, ya que al estar la banda de valencia completamente llena, y la de conducción vacía, no hay posibilidad de movi-

miento de electrones. Al ir elevándose paulatinamente la temperatura, los electrones de valencia adquieren una energía que les permite saltar a la banda de conducción, con lo que va aumentando la conductividad. Es evidente que la aparición de esta conductividad tendrá lugar, en forma apreciable, a partir de una cierta temperatura, tanto más elevada cuanto mayor sea la anchura de la zona de niveles prohibidos. El mecanismo de la excitación de electrones a la banda de conducción puede verse, por ejemplo, en el trabajo de Bard-
een (30).

Se aprecia en un gran número de semiconductores a temperaturas bajas, una conductividad muy superior a la que cabía esperar si el único fenómeno responsable de ella fuese el paso de electrones de la banda de valencia a la de con-

ducción por excitación térmica.

Estudiando estas anomalías, se llegó al conocimiento de dos tipos de semiconductores: intrínsecos y extrínsecos.

Los semiconductores intrínsecos responden al esquema dado en la figura 17, y su retículo está formado por cantidades estequiométricas de ambos componentes. La conductividad se debe a salto de electrones, por excitación térmica, de la banda de valencia a la de conducción. Este salto produce un hueco en la banda de valencia, y tanto éste como el electrón en la banda de conducción son los responsables del transporte de corriente.

Los semiconductores extrínsecos, o de impurezas, son compuestos que presentan defectos en la estequiometría, bien por exceso de uno de los componentes, bien por sustitución del anión o el catión por otro de igual σ de distinta valencia. En este caso aparecen unos niveles debidos a las impurezas, que se sitúan en la zona de niveles prohibidos, y que se agrupan en dos clases: aceptores y donadores de electrones. Los niveles aceptores se colocan próximos a la parte superior de la banda de valencia, y los niveles donadores próximos a la parte inferior de la banda de conducción.

El mecanismo de la conductividad puede verse en la figura 18, en cuya mitad izquierda se ha representa-

do un semiconductor con niveles donadores, antes y después de saltar el electrón a la banda de conducción, y en la mi-

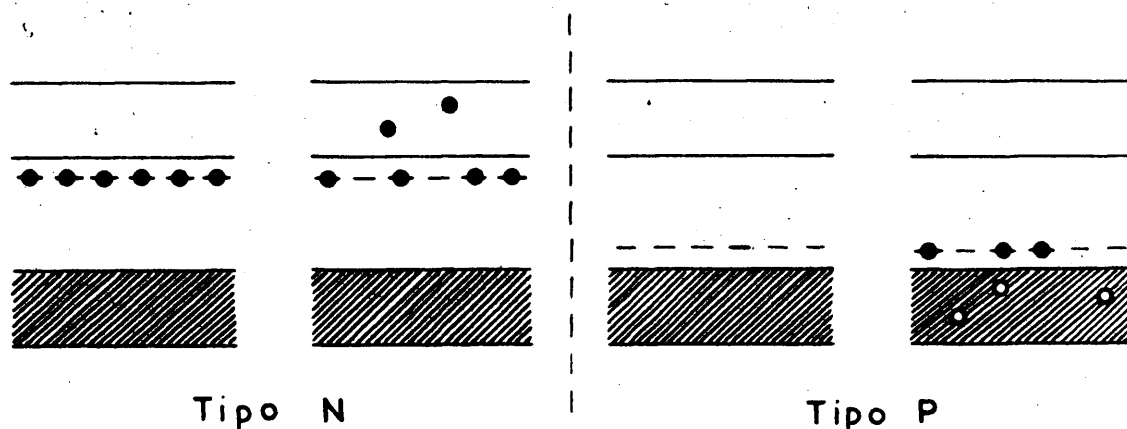


FIGURA 18

tad de la dercha, un semiconductor con niveles aceptores. Como en el caso del semiconductor con niveles donadores, quienes conducen son los electrones, y en el caso del semiconductor con niveles aceptores, los huecos en la banda de valencia; estos dos tipos se denominan respectivamente n (negativo, por electrones) y p (positivo, por huecos). En lo sucesivo designaremos a los electrones con el símbolo e y a los huecos con el símbolo h . Como es lógico, las ideas expuestas corresponden a una simplificación drástica de la teoría de bandas (tratamientos más rigurosos pueden verse en distintos trabajos (31)).

Las condiciones para la existencia de centros de impureza pueden resumirse en las siguientes:

a) Sustitución de un elemento por otro de valencia superior. Por ejemplo, en la red de un óxido la sus-

titución de un átomo del metal por otro metal de valencia superior introduce una carga positiva en exceso unida a un electrón enlazado a ella.

b) Sustitución de un elemento por otro de valencia inferior. En el ejemplo anterior de un óxido, el metal de valencia inferior introducido, habrá de tomar un electrón de sus proximidades, originando un hueco.

c) Vacantes en la red e iones intersticiales, esto es, defectos de Frenkel.

Es evidente que un mismo material puede presentar semiconductividad de varios tipos, por ejemplo: conductividad intrínseca superpuesta a conductividad de tipo P; coexistencia de conductividades de tipo P y de tipo N, etc., dependiendo del intervalo de temperatura a que se trabaje y, lo que es más importante en nuestro caso, como veremos en el apartado IV.-2, dependiendo de la atmósfera en contacto con él.

Aun cuando después insistiremos, al tratar en particular de cada semiconductor, (sección IV.-2) pondremos algunos ejemplos de la estructura de semiconductores de distintos tipos, con objeto de describir la notación que vamos a emplear, y de fijar ideas.

La nomenclatura que emplearemos, salvo para designar los electrones y huecos, se debe a Rees (32) y en esencia consiste en:

Posiciones :

☐ Posiciones reticulares

\square_a^+ , \square_d^+	posiciones del catión del tipo <u>a</u> y <u>b</u>
\square_c^- , \square_f^-	" " anión del tipo <u>c</u> y <u>f</u>
\triangle_e , \triangle_g	Posiciones intersticiales del tipo <u>e</u> y <u>f</u>
\square_s	Posición reticular en la superficie

Entidades

A, B....., A^n^+ , D^m^- ... etc, símbolos químicos ordinarios.

\ominus Electrón cuasilibre, esto es, un electrón en el campo de una carga positiva en exceso en la red.

\oplus Hueco positivo cuasilibre, esto es, un hueco positivo en el campo de una carga negativa en exceso en la red.

Simbolismos complementarios:

(A_n / B_m) n entidades A distribuidas sobre m posiciones B, de tal modo que sólo una de las A puede estar en una posición B en cada instante.

($q A_n / B_m$) el caso anterior, pero pudiendo q entidades A en cada instante ocupar un lugar B

($A/B \backslash C/D$) Dos tipos de defectos asociados en un cristal.

Usando estos símbolos podemos, pues, poner algunos ejemplos concretos:

Metaloides en exceso: $\text{Fe}_{4.5} \text{O}$

La estructura del retículo está representada en la figura 19:

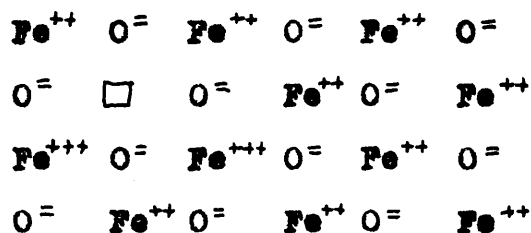


Fig. 19

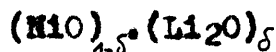
Retículo del $\text{Fe}_{4.5} \text{O}$

Usando los símbolos de Rees, la ecuación que corresponde a este retículo es:

$$[(\text{Fe}_{2.5}^{+++} \chi \square_{.5}) / \square_{3.5}^{+}, \text{Fe}_{4-3.5}^{++} / \square^{+}] \text{O}^{-} \quad (6)$$

esto es: 2 δ iones Fe^{+++} y δ vacantes \square que reemplazan a 3 δ iones Fe^{++} siendo la suma de iones Fe^{++} y Fe^{+++} y vacantes igual a la de iones O^{-} .

Solución sólida formada por dos semiconductores:



La estructura del retículo viene dada en la figura 20, y la ecuación correspondiente es:

$$[(\text{Li}_{.5} \chi \text{Ni}_{.5}^{+++}) / \square_{2.5}^{+}, \text{Ni}_{1-2.5}^{++} / \square^{+}] \text{O}^{-} \quad (7)$$

esto es, δ iones Li^+ y δ iones Ni^{+++} reemplazando a 2δ iones Ni^{++} , siendo la suma de iones Li^+ , Ni^{+++} y Ni^{++} igual a la de iones $\text{O}^{=}$.

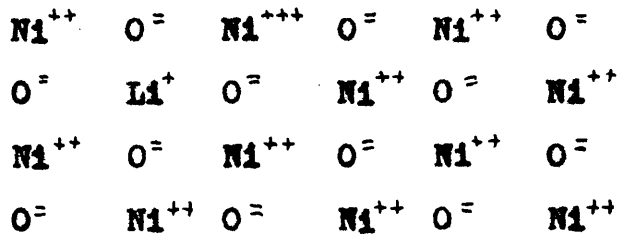


Fig. 20

Retículo del $(\text{NiO})_{1.5} \cdot (\text{Li}_2\text{O})_\delta$

Es muy interesante poder determinar el tipo de defectos que origina la conductividad de un semiconductor. Con objeto de indicar cómo puede hacerse, tomaremos los distintos tipos posibles de defectos no estequiométricos:

- 1) Metal en exceso por vacantes de anión:

$$\text{Me}^+ (\theta_\delta / \square^-, x_{1.5}^- / \square^-) \quad (8)$$

- 2) Metal en exceso por cationes intersticiales:

$$(\theta_{2\delta} / \text{M}_\delta^{2+} / \Delta) (\text{Me}^{2+} / \square^+) x^- \quad (9)$$

- 3) Metaloide en exceso por aniones intersticiales:

$$(\theta_{2\delta} / x_\delta^- / \Delta) (x^- / \square^-) \text{Me}^{2+} \quad (10)$$

- 4) " " " vacantes de catión:

$$(\theta_{2\delta} / \square^+, \text{M}_{1-\delta}^{2+} / \square^+) x^- \quad (11)$$

Los electrones en los tipos 1 y 2 o los huecos en los tipos 3 y 4 pueden ionizarse por efecto térmico, originando semiconductividad.

Dado un semiconductor no estequiométrico podemos determinar si se trata de un semiconductor p o n

por tres métodos:

a) Por medida del efecto Hall (30)

b) Por medida de la variación de la conductividad al ponerle en atmósfera del componente más volátil. Por ejemplo, si se trata de un óxido y se le pone en atmósfera de O_2 , si la conductividad aumenta, es del tipo p , y si disminuye, del tipo n .

c) Adicionando al semiconductor iones de distinta valencia. Por ejemplo, si a un óxido MeO se le añade Li^+ , la conductividad disminuye si es tipo n , y aumenta si es tipo p .

Cuando se sabe cuál es el portador de carga, las posibilidades se reducen a dos, caso 1 ó 2 para semiconductores tipo n y caso 3 ó 4 para semiconductores tipo p , y entonces consideraciones estructurales pueden permitirnos decidir en principio cuál es el tipo de desorden.

Por ejemplo, en el caso del Cr_2O_3 , vemos que la conductividad en O_2 es mayor que en vacío lo cual nos indica que es de tipo p , esto es, conductividad por huecos. Como el caso 3) es muy difícil, ya que se necesita una gran energía para introducir intersticialmente un ion O^{2-} , debido a su gran radio iónico, vemos que con casi completa seguridad se trata del caso 4), esto es, no estequiometría debida a vacantes de catión.

Una magnitud muy importante en los semiconductores es el nivel de Fermi, del que necesitaremos hacer uso más adelante en la discusión de la teoría de capas marginales.

La distribución de electrones entre los distintos estados cuánticos posibles en el semiconductor, por efecto de agitación térmica, viene dada por la función de distribución de Fermi-Dirac, f , que mide la probabilidad de que, en equilibrio térmico, un estado cuántico de energía E , esté ocupado por un electrón.

La energía E_F , para la cual f toma el valor $1/2$, se denomina nivel de Fermi.

Un último hecho digno de tenerse en cuenta es la participación que en la conductividad puede tener la conductividad iónica. En general, para que exista difusión en óxidos ha de alcanzarse la temperatura de Tammann, pero la existencia de defectos en el retículo favorece extremadamente la difusión y con ella la conductividad.

La conductividad iónica en un semiconductor viene dada por :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/KT} \quad (12)$$

donde $E = U + \frac{1}{2} W$, siendo U la energía de activación necesaria para que un defecto se ponga en movimiento, y W la energía de activación necesaria para producir un defecto (en realidad la pareja, por ejemplo $Me/\Delta, \square^-/\square^+$).

El cálculo numérico de U y W es en la mayoría de los casos imposible (33), pero en muchas ocasiones puede hacerse una aproximación muy aceptable, si se dispone del coeficiente de difusión D, usando la ecuación

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{Ne^2}{KT} \quad (13)$$

análoga a la conocida ecuación de Einstein (34) en coloides.

IV.- 2.- ADSORCION QUIMICA SOBRE SEMICONDUCTORES.

Estudiaremos ahora los fenómenos de tipo electrónico que tienen lugar en un semiconductor durante la quimisorción de gases. Centraremos nuestra atención sobre los óxidos y de entre éstos, siempre que sea posible en el ZnO y el Cr₂O₃.

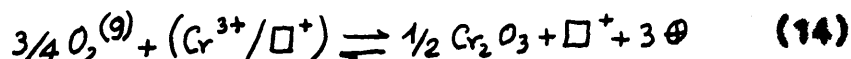
Algunas de las ideas que expondremos no son unánimemente aceptadas, si bien en nuestro concepto, se ajustan, al menos cualitativamente, a la realidad.

Como es fácil de comprender no podremos entrar en la discusión de los diferentes puntos de vista y seguiremos fundamentalmente los trabajos de Hauffe (35).

IV .- 2.a.- Influencia de los gases en contacto con un óxido sobre su estructura de defectos electrónicos.

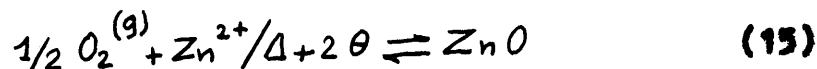
Supongamos un óxido en contacto con oxígeno, a temperatura suficientemente elevada para que la movilidad de los iones sea apreciable. En este caso, se incorpora oxígeno a la red por un mecanismo que varía la concentración de defectos en el cristal.

Supongamos un semiconductor p , Cr_2O_3 ^{*}, en contacto con oxígeno. De acuerdo con la ecuación :



aumenta el número de vacantes de catión y el número de huecos.

Inversamente, en un semiconductor n , ZnO , de acuerdo con la ecuación



con lo que el número de cationes intersticiales y de electrones libres disminuye.

Por tanto, como dijimos en IV.-1, la conductividad del Cr_2O_3 aumenta y la del ZnO disminuye. Evidencia experimental sobre estos fenómenos ha sido obtenida por numerosos investigadores (36).

(*) Aun cuando clasificamos al Cr_2O_3 como tipo p , siguiendo las ideas más generalmente aceptadas, en IV.- 4.b discutiremos otros puntos de vista.

Cuando la temperatura desciende, llega un momento en que la movilidad de los iones y defectos en el retículo, se hace demasiado pequeña para que pueda establecerse un equilibrio en el cristal, y en estas condiciones no hay incorporación de oxígeno a la red, sino que el fenómeno queda limitado a una quimisorción del oxígeno con el consiguiente desplazamiento de electrones libres o de valencia, según que el óxido sea n o p. Este hecho puede interpretarse como un flujo de electrones, cuyo sentido dependerá, en el caso general, de la situación del nivel de Fermi en el semiconductor, y del nivel electrónico del gas que se adsorbe químicamente.

Es difícil dar una definición apropiada de quimisorción, ya que la magnitud de las fuerzas puestas en juego y la aparición de una energía de activación se prestan a ambigüedades; por ello nosotros cuando hablemos de quimisorción, nos referiremos a la "ionosorción" (37), esto es, adsorción con disociación en iones.

En la quimisorción de oxígeno sobre un óxido tipo n (ZnO , CdO , TiO_2) se llega, como consecuencia de un paso de electrones del óxido al oxígeno, a una disminución de electrones libres en entornos próximos a la superficie del óxido con una disminución en la conductividad superficial, sin que ello afecte a la estruc-

tura y concentración de los defectos electrónicos en el interior del cristal, y por tanto, a la conductividad de las regiones interiores. En un óxido tipo p (Cu_2O , NiO , FeO , Cr_2O_3), pasan electrones de las bandas de valencia de los cationes o bien de los aniones (por ejemplo CaO) del óxido al oxígeno, hecho que motiva un aumento en la concentración de huecos en las proximidades de la superficie del semiconductor, con el correspondiente aumento en la conductividad superficial.

Si el gas que se adsorbe cede electrones al semiconductor, como sucede con el H_2 , CO y H_2O , los procesos anteriores ocurren en sentido opuesto.

Como puede verse, un aumento o disminución de electrones o huecos, sólo es posible en aquellos intervalos del semiconductor próximos a la superficie, y que, según una propuesta de Schottky (38) denominaremos "capas marginales".

El flujo de electrones, sig. difusión simultánea de iones, característico de la quimisorción, ha de conducir a una diferencia de cargas entre el interior de un semiconductor y su superficie. El exceso de cargas se localizará por una parte, en la capa quimisorbida considerada como fase superficial (fase σ) y, por otra parte, como carga espacial en la capa marginal.

Como puede verse, los fenómenos que tienen lugar en la interfase óxido - capa σ pueden considerarse

como muy similares a los que tienen lugar en la interfase metal - semiconductor en los rectificadores cristalinos. Por ello, en el tratamiento del mecanismo de la quimisorción y de los fenómenos en las capas marginales que ella origina, habrá que unir la teoría del desorden reticular de cristales semiconductores con la teoría de capas marginales en rectificadores cristalinos. La teoría de capas marginales en quimisorción se publicó simultánea e independientemente por Aigrain y Dugas (39) y por Hauße y Eugell (37). Posteriormente apareció un trabajo de Weisz (40), análogo en contenido.

En la sección siguiente (IV.- 2.b) estudiaremos la formación de capa marginal en la interfase semiconductor - fase σ con la extensión necesaria para la posterior discusión, siguiendo la exposición dada por Eugell y Hauße (41)

IV.- 2.b - Teoría de las capas marginales en adsorción química.

En varios trabajos (42, 43) se ha llamado la atención sobre el hecho de queⁿ la conductividad eléctrica del ZnO y otros semiconductores del tipo n , la parte interna del cristal, sólo presentaba una pequeña contribución a la conductividad, ya que ésta se debía principalmente a las capas superficiales. Actualmente conocemos que estas capas superficiales se modifican fundamental-

mente por adsorción . La dependencia de la conductividad de películas de semiconductores con la presión de los gases en contacto se basa en un mecanismo análogo. En el mismo sentido ha de interpretarse la variación de conductividad de ciertas mezclas de óxidos con la presión de oxígeno (44).

La posible formación de capas marginales para niveles energéticos muy elevados en la superficie, también ha sido discutida (45). Tamm (46) fue el primero en indicar la posible importancia de estos niveles electrónicos superficiales, causada por la diferencia entre las fuerzas de enlace en la superficie y en el interior de los sólidos (estados de Tamm). La evidencia experimental obtenida en favor de la existencia de estos estados anormalmente excitados, no es concluyente, y por ello, no los consideraremos en la exposición de la teoría de capas marginales.

En el sentido de la quimisorción antes definida (ionosorción), el estado más rico en electrones del oxígeno adsorbido, a bajas temperaturas, se caracteriza por un signo menos (O^-) aun cuando no sea idéntico al ion negativo correspondiente.

A temperaturas no demasiado elevadas, la electroafinidad del oxígeno solamente motivará un flujo de electrones hacia la interfase, en capas próximas a la superficie, esto es, en la capa marginal. La distribu-

ción de electrones o de huecos en la capa marginal será tal, , que en cada punto de ésta en equilibrio estacionario, el flujo de electrones(o huecos) debido al gradiente de concentración, será igual y opuesto al flujo del campo en el mismo punto, debido a la acción electrostática de los iones oxígeno situados en la superficie, $O^{-(\sigma)}$. La quimisorción puede describirse por el esquema de la

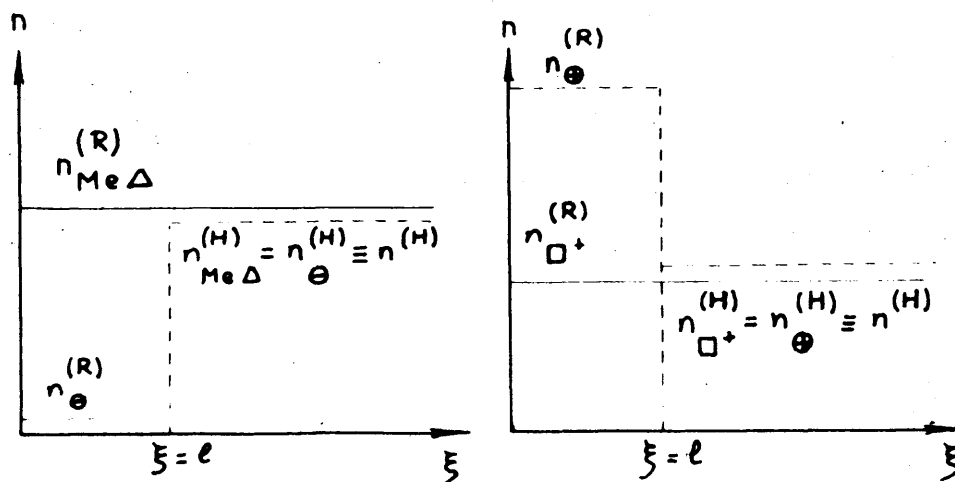
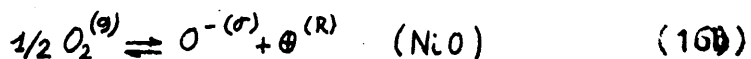
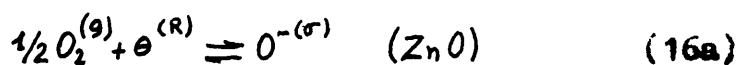
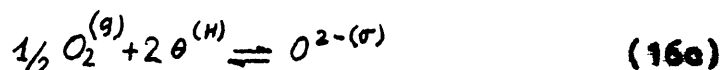


FIGURA 21

figura 21 y por las siguientes fórmulas, válidas a bajas temperaturas (por ejemplo, 252 O)



A temperaturas crecientes gana importancia el equilibrio de quimisorción



(El índice (R) representa capa marginal; (H), fase interna; (σ), capa quimisorbida)

Como puede verse en la figura 21, la quimisorción de O_2 sobre un semiconductor n hace descender la concentración de electrones en la capa marginal, y sobre un semiconductor p, aumenta la concentración de huecos. Siguiendo a Schottky (38), estas capas las denominaremos, empobrecidas y enriquecidas respectivamente.

La distribución de cargas positivas y negativas con ξ , distancia a partir de la superficie hacia el interior de la capa marginal, vendrá dada por

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = \frac{1}{F} \frac{d\mu_e}{d\xi} = \frac{KT}{e} \frac{d \ln n_e}{d\xi} \quad (17 a)$$

$$\frac{d\varphi}{d\xi} = -\frac{1}{F} \frac{d\mu_h}{d\xi} = -\frac{KT}{e} \frac{d \ln n_h}{d\xi} \quad (17 b)$$

siendo μ el potencial químico y φ el potencial eléctrico.

En todo lo sucesivo, las ecuaciones a se refieren a semiconductores tipo n y las b a semiconductores tipo p. Si denominamos $V(\xi)$ a la diferencia de potencial entre el interior del semiconductor casi - neutro, y el de la capa marginal y por V_D , el valor correspondiente para $\xi = 0$, resulta que en el intervalo de concentración de electrones y huecos suficientemente bajo para que tenga validades la ley de distribución de Boltzman, han de cumplirse las ecuaciones

$$n_{\theta}^{(R)} = n_{\theta}^{(H)} \cdot e^{-eV_D/KT} \quad (18 a)$$

$$n_{\oplus}^{(R)} = n_{\oplus}^{(H)} \cdot e^{eV_D/KT} \quad (18 \text{ b})$$

entre las concentraciones de electrones y huecos en el interior, $n_{\oplus}^{(H)}$ y $n_{\oplus}^{(H)}$, y en la capa marginal, $n_{\oplus}^{(R)}$ y $n_{\oplus}^{(R)}$

En el caso de la quimisorción de un gas (por ejemplo, oxígeno), que consume electrones, se cumplirán las siguientes relaciones entre los potenciales :

(η , potenciales electroquímicos)

$$\sum \eta_i = -\frac{1}{2} \mu_{O_2}^{(g)} - \mu_{\oplus}^{(R)} + \mu_{O^-}^{(\sigma)} + V_D \quad (19 \text{ a})$$

$$\sum \eta_i = -\frac{1}{2} \mu_{O_2}^{(g)} + \mu_{\oplus}^{(R)} + \mu_{O^-}^{(\sigma)} + V_D \quad (19 \text{ b})$$

Expresando los potenciales químicos en función de las concentraciones

$$\mu_i^{(j)} = \mu_i^{(j)} + \frac{KT}{e} \ln \eta_i^{(j)} \quad (20)$$

e igualando la suma de dichos potenciales a log K, resulta de las ecuaciones 18, 19 y 20

$$e^{eV_D/KT} = K_1 \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{n_{\oplus}^{(H)}}{n_{O^-}^{(\sigma)}} \quad (21 \text{ a})$$

$$e^{eV_D/KT} = K_2 \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{1}{n_{\oplus}^{(H)} \cdot n_{O^-}^{(\sigma)}} \quad (21 \text{ b})$$

donde $n_{O^-}^{(\sigma)}$ representa la concentración superficial de los iones O^- en la fase σ .

Para la variación de potencial, en el ámbito de carga espacial de la capa marginal, con la concentración de centros perturbados que determinan la densidad de carga espacial ρ , además de (17 a) ó (17 b) ha de cumplir-

se la ecuación de Poisson:

$$\frac{d^2 \varphi}{d\xi^2} = \frac{d\mathcal{E}}{d\xi} = \frac{4\pi}{\epsilon} \rho \quad (22)$$

siendo \mathcal{E} la intensidad del campo, y ϵ la constante dieléctrica.

La dependencia entre la densidad espacial de carga y la concentración de centros perturbados en el caso de una capa marginal enriquecida, puede darse por la fórmula:

$$\rho(\xi) = e \cdot n_{\oplus}(\xi) \quad \text{para } 0 < \xi < l \quad (23)$$

si suponemos que en la capa marginal se cumple $n_{\oplus}^{(R)} \gg n_{\oplus}^{(H)}$.

Con esta relación y las ecuaciones (22) y (17 b), resulta para la distribución de huecos en la capa marginal, la ecuación diferencial:

$$\frac{KT}{e} \left\{ n_{\oplus} \frac{d^2 n_{\oplus}}{d\xi^2} - \frac{dn_{\oplus}}{d\xi} \right\} - \frac{4\pi e}{\epsilon} n_{\oplus}^3 = 0$$

Para las capas marginales empobrecidas, resulta una ecuación diferencial enteramente análoga.

Con las hipótesis $e \cdot V_0 \gg KT$, $n_{\oplus}^{(H)} \gg n_{\oplus}^{(R)}$ ó $n_{\oplus}^{(R)} \gg n_{\oplus}^{(H)}$ que, como puede verse en la figura 21, se ajustan a la realidad, se obtiene:

$$y \quad \left. \begin{aligned} \rho &= e \cdot n_{\oplus}^{(H)} \\ \rho &= e \cdot n_{\oplus}^{(R)} \end{aligned} \right\} \quad \begin{aligned} &\text{para } 0 < \xi < l \\ &\rho = 0 \quad \text{para } \xi > l \end{aligned} \quad (24a)$$

Como siempre l significa espesor máximo de la capa marginal para una temperatura y presión de gas (en este caso oxígeno) determinadas, y suele ser del orden de 100

a 1000 Å.

Suponiendo que cada átomo de oxígeno acepta un electrón y dado que el número de cargas superficiales ha de ser igual al número total de electrones conductores presentes en la capa marginal, o bien al de los huecos añadidos, resulta para la concentración superficial de los átomos de oxígeno quimisorbidos $n^{\sigma} (\equiv n_{O^-}^{\sigma})$, en átomos grano por cm^2 , las fórmulas siguientes:

$$n^{\sigma} = n_{\oplus}^{(H)} \cdot l \quad (25a)$$

$$n^{\sigma} = n_{\oplus}^{(R)} \cdot l \quad (25b)$$

Sustituyendo (24) y (25) en la ecuación de Poisson integrada, resulta para el potencial V_D , después de una nueva integración entre $\xi = 0$ y $\xi = l$:

$$V_D = \frac{2\pi e}{\epsilon} \frac{(n^{\sigma})^2}{n_{\oplus}^{(H)}} \quad (26a)$$

$$V_D = \frac{2\pi e}{\epsilon} \frac{(n^{\sigma})^2}{n_{\oplus}^{(R)}} \quad (26b)$$

Mientras que (26a) puede utilizarse directamente, hemos de sustituir en (26b) el valor de $n_{\oplus}^{(R)}$, de la ecuación (18b), resultando:

$$V_D \simeq \frac{kT}{e} \ln \left\{ \frac{2\pi e}{\epsilon} \frac{(n^{\sigma})^2}{n_{\oplus}^{(H)}} \cdot \frac{1}{V} \right\} \quad (26c)$$

donde V es una constante, con las dimensiones de una tensión eléctrica, a la que puede darse el valor numérico aproximado de la unidad.

Con ayuda de las ecuaciones (26a) y (26c), podemos calcular a partir de la medida de la concentración

superficial, la importante magnitud V_D , siempre que se conozcan $n_{\theta}^{(H)}$ y $n_{\theta}^{(H)}$, de medidas de conductividad y efecto Hall.

A partir de las ecuaciones (25a) y (26a), puede deducirse la cantidad de oxígeno quimisorbido, para presión de oxígeno y temperatura constantes. Sobre un semiconductor n , resulta:

$$n_{O_2}^{(\sigma)} \equiv n^{\sigma} = \left\{ \frac{\epsilon}{2\pi e} \cdot n_{\theta}^{(H)} \cdot V_D \right\}^{1/2} \quad (27)$$

Como vemos, la cantidad quimisorbida es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración de electrones en el interior del semiconductor. Según esto, una adición de Ca_2O_3 a ZnO deberá aumentar la cantidad de oxígeno quimisorbido, como consecuencia del aumento en la concentración de electrones libres, $n_{\theta}^{(H)}$; y, de la misma forma, una adición de Li_2O disminuirá $n_{\theta}^{(H)}$.

Si bien $n_{\theta}^{(H)}$ depende de V_D , puede despreciarse esta dependencia en primera aproximación, y a partir de (26b) se obtiene una expresión equivalente a la ecuación (27), para la cantidad de oxígeno quimisorbido sobre un semiconductor de tipo p.

En un equilibrio estacionario, el número de iones de oxígeno que se adsorben químicamente por unidad de tiempo y por unidad de superficie, es igual al de los que se desorben. Según la ecuación 4a, resulta:

$$\frac{d n_{O_2}^{(\sigma)}}{d t} = 0 = K_a \cdot n_{\theta}^{(R)} \cdot p_{O_2}^{1/2} - K_d \cdot n_{O_2}^{(\sigma)} \quad (28)$$

donde K_a y K_d son las constantes de velocidad de adsorción y desorción.

Empleando la ecuación (18a), resulta:

$$n^{(\sigma)} = \frac{K_a}{K_d} \cdot n_{\theta}^{(H)} \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot e^{-eV_D/KT} \quad (29)$$

Si eliminamos V_D usando (26a), teniendo en cuenta que $\frac{K_a}{K_d} = K$, constante del equilibrio de adsorción, tenemos:

$$n^{(\sigma)} = K \cdot n_{\theta}^{(H)} \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot e^{-\frac{2\pi e^2}{\epsilon K T} \cdot \frac{(n^{(\sigma)})^2}{n_{\theta}^{(H)}}} \quad (30)$$

y empleando la misma aproximación que en la obtención de (26c), llegamos a:

$$n^{(\sigma)} \simeq \frac{1}{2e} \left\{ \frac{\epsilon K T}{n} \cdot n_{\theta}^{(H)} \cdot \ln [K^2 (n_{\theta}^{(H)})^2 \cdot p_{O_2}] \right\}^{1/2} \quad (31)$$

es decir:

$$n^{(\sigma)} \simeq \text{const.} \{ \ln p_{O_2} \}^{1/2} \text{ para } n_{\theta}^{(H)} \text{ y } T = \text{const.} \quad (31a)$$

Este tipo de isoterma puede considerarse característica para la quimisorción con formación de capa marginal. La aparición de este tipo de quimisorción puede comprobarse por medidas eléctricas adecuadas. Basándose en medidas de conductividad y efecto Hall, Anderson (47), Miller (48), Hahn (49) y Volger (50) pudieron comprobar en monocristales y muestras policristalinas de ZnO , una conductividad debida a la capa marginal.

IV.3.- SEMICONDUCTIVIDAD Y ACTIVIDAD CATALITICA

Los resultados de la teoría de capas marginales, indicados en la sección IV.2, conducen inmediatamente a la existencia de una relación entre actividad catalítica y tipo de semiconductor. Esta relación ha sido establecida en su aspecto cualitativo y, a la vista del desarrollo de este campo de trabajo, puede decirse que es posible obtener información sobre el mecanismo de una reacción catalítica, a partir de la influencia que en dicha reacción ejercen los cambios de la estructura electrónica del catalizador.

Durante el período inicial de trabajo de un catalizador, como hemos podido comprobar repetidamente, el catalizador sufre una serie de transformaciones en su estructura electrónica, debidas a la quimisorción de reactivos y productos, después del cual su estructura queda en equilibrio en relación con los procesos de adsorción-desorción que ocurren en su superficie. Así la clasificación rígida de los semiconductores extrínsecos en tipos n y p es probablemente un criterio de menor importancia que el llamado "grado de tipo p" o "grado de tipo n" (51), que un catalizador puede mantener durante una determinada reacción.

La influencia de la estructura electrónica de los óxidos sobre su actividad catalítica puede estudiarse de varias formas.

En primer lugar puede modificarse la estructura electrónica de un óxido dado, estudiando la influencia que esta variación introduce frente a una reacción determinada. Las modificaciones en la estructura electrónica, que pueden seguirse fácilmente por medidas de conductividad, se pueden hacer, bien por tratamiento previo del óxido a elevada temperatura en atmósfera oxidante o reductora, o bien, por adición de cantidades variables de óxidos de distinta valencia. Ambos métodos tienen sus limitaciones: así, el de valencia controlada, que ofrece mayores posibilidades, presenta el inconveniente de tener que preparar distintas muestras cuyas propiedades físicas pueden cambiar. Por ejemplo, la velocidad de sinterización del ZnO aumenta al adicionar pequeñas cantidades de Li_2O , con la consiguiente disminución en la superficie específica.

En segundo lugar, pueden estudiarse las actividades de un óxido dado frente a diferentes tipos de reacciones catalíticas, tales como reacciones de oxidación e hidrogenación.

Finalmente, una reacción dada puede estudiarse sobre una gran variedad de óxidos diferentes y comparar sus resultados.

De entre los distintos trabajos que sobre este tema han aparecido en los últimos años, hemos elegido para su discusión la descomposición del N_2O , la oxidación del CO y el cambio $\text{H}_2 - \text{D}_2$ sobre óxidos metálicos.

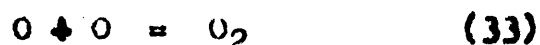
Descomposición del N_2O .

Según Wagner y Haufler (52), el paso inicial de la descomposición del N_2O es :



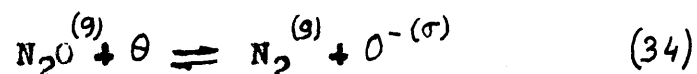
ya sea la reacción homogénea o heterogénea.

Estos autores sugieren que a su temperatura de trabajo (750° C) la reacción (32) es más lenta que el segundo paso:



Este estudio fué hecho a una temperatura demasiado alta para que el mecanismo electrónico de la reacción pudiera ser decisivo frente al mecanismo iónico.

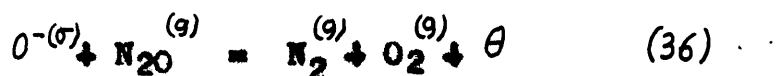
El punto fundamental para entender el papel del catalizador fué el poder demostrar que la quimisorción de oxígeno a temperaturas donde el equilibrio entre superficie e interior del catalizador está congelado (por debajo de 400° C) iba acompañada de una transferencia de electrones y que este proceso era reversible (53). La reacción (32) debe, pues, escribirse:



y en vez de la reacción (33) debemos poner:



o bien :



Según esto, la reacción (34) es aceptora de electrones, y las reacciones (35) y (36) donadoras.

Stone (54), a partir de datos de actividad existentes en la bibliografía, ha construido una serie que nos indica la relativa actividad de distintos óxidos para la descomposición de N_2O . Dicha serie se halla representada en la figura 22, donde se indica la temperatura para la

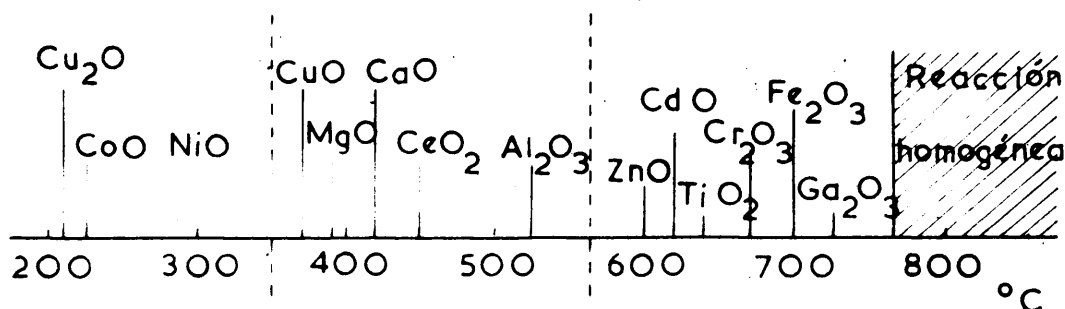
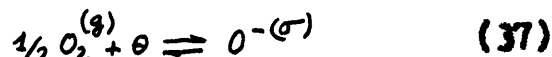


FIGURA 22

la cual se hace apreciable la reacción sobre distintos tipos de óxidos. Vemos, pues, que los mejores catalizadores son los semiconductores del tipo p, siguen a continuación los aisladores, y los menos efectivos son los óxidos del tipo n.

El comportamiento de los semiconductores del tipo p se ha estudiado en Bristol con detalle y se ha llegado a la conclusión de que la reacción (34), que en esencia

es análoga a



es la más rápida sobre Cu_2O , NiO y CoO incluso a $200^\circ C$. La desorción de oxígeno según (36) se encontró despreciable a $200^\circ C$, pero tiene lugar lentamente en el intervalo $200 - 400^\circ$.

Hauffe y colaboradores (55) han encontrado también que la reacción de desorción es la reacción más lenta en la descomposición de N_2O sobre óxidos tipo p. En este trabajo emplean NiO puro y con pequeñas cantidades de Li_2O y In_2O_3 . El efecto de estas adiciones, como vimos en IV.- 1, es que en el caso del In_2O_3 disminuye n_0 y en el caso del Li_2O aumenta n_0 , como la actividad disminuye por adición de In_2O_3 , y aumenta por adición de Li_2O , queda también confirmado que los óxidos de tipo p son más activos en la descomposición del N_2O .

En contraste con los óxidos tipo p, los tipo n adsorben muy poco oxígeno como $O^{-(\sigma)}$ a bajas temperaturas. Parece que ésta es la razón por la cual, la reacción (34) se ve dificultada, y no puede observarse reacción sobre ellos a temperaturas inferiores a $500^\circ C$.

Al ir elevando la temperatura van ganando importancia los fenómenos iónicos, y por encima de $500^\circ C$ han de tenerse muy presentes, pues evidentemente, su importancia ha de ser mayor que la de los fenómenos electrónicos. Por esta razón, variaciones en la estructura electró-

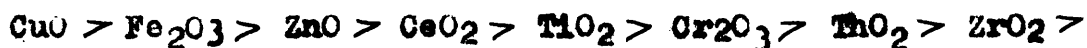
nica, debidas a la introducción de iones de distinta valencia en la red del óxido, tendrán muy pequeña repercusión, en caso de que exista, sobre la actividad, como observaron Wagner (16) y Hauffe y colaboradores. (55).

Oxidación de CO.

Esta reacción es más compleja que la descomposición de N_2O , ya que además del O_2 , tanto el CO como el CO_2 se pueden adsorber químicamente sobre la superficie del catalizador.

Sin embargo, es posible deducir algunas conclusiones importantes sobre el comportamiento de los óxidos como catalizadores de esta reacción (56).

Puede establecerse también, como en el caso de la discusión de N_2O , una serie de actividades de los óxidos, si bien, debido a la cantidad de material bibliográfico y a la falta de uniformidad en la preparación de catalizadores, y condiciones de reacción, sólo puede darse como aproximada. El orden de los catalizadores sería aproximadamente el siguiente:



A pesar de las dificultades mencionadas, hay una relativa *seguridad* en las siguientes conclusiones:

1) Los catalizadores más activos son óxidos de tipo p y son activos aun a 50° C. Les siguen en actividad los óxidos tipo n y en tercer lugar los aisladores.

2) La temperatura umbral para la reacción, particularmente sobre semiconductores tipo n es mucho más baja para oxidación del CO que para la descomposición del N₂O (véase figura 22).

Discutamos primero los óxidos tipo n. El oxígeno, como se ha visto, no se quimisorbe en cantidad apreciable a bajas temperaturas en la forma ordinaria, esto es, externamente a la red, ya que estos óxidos son catalíticamente activos a unos 250° C. Consideremos, sin embargo, la formación de vacantes aniónicas. Aunque la formación de vacantes aniónicas en la superficie no debe ocurrir por debajo de 500 - 600° C, la presencia de un gas fuertemente reductor, como el CO, altera completamente las condiciones. El CO puede ser primariamente quimisorbido reversiblemente y, ya en contacto íntimo con la superficie, pasar a un estado de adsorción irreversible, que Garner (57) ha identificado como un ion carbonato superficial y una vacante de anión adyacente. Por debajo de 400° C, la vacante no tiende a desaparecer, y la quimisorción siguiente de $\frac{1}{2} O_2^{(g)}$ en la vacante, parece facilitar la desorción del CO₂ del ion carbonato, completando el ciclo, figura 23

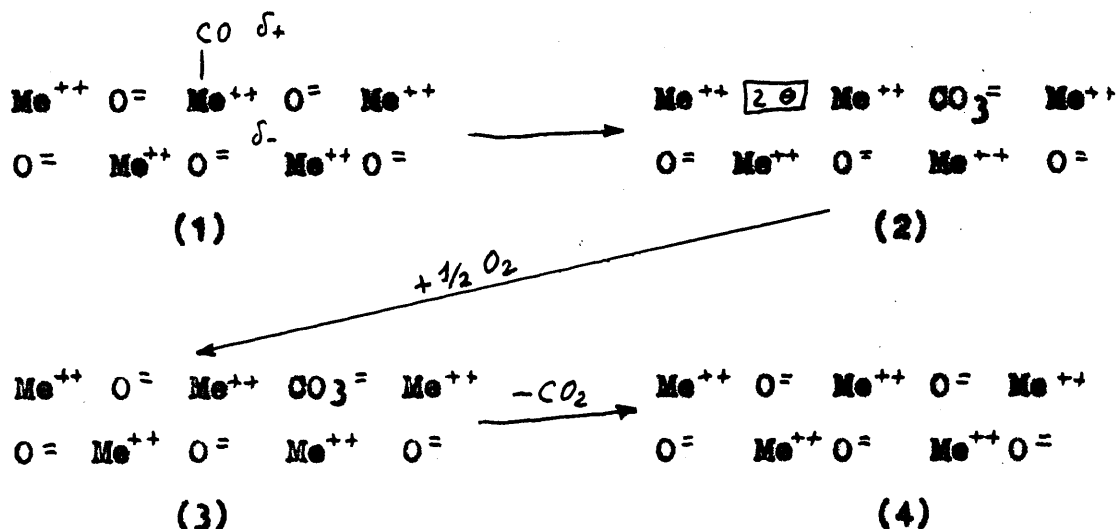


Figura 23

El paso inicial de la reacción, se sabe que está favorecido sobre óxidos tipo n (por ejemplo, el ZnO quimisorbe CO reversiblemente, incluso por debajo de 0° C, con un calor de quimisorción de 15 - 20 Kcal./mol [58]), y se ha sugerido la hipótesis de que la facilidad relativa de adsorción de CO es la causa de la actividad mayor de los óxidos tipo n con relación a los aisladores.

Los óxidos semiconductores tipo p son activos por debajo de 150° C. Con estos óxidos, en este intervalo de temperatura, no pueden formarse vacantes sobre la superficie. Sin embargo, el oxígeno puede quimisorberse externamente a la red sobre los óxidos p y en este estado es muy reactivo frente al CO incluso a temperatura ambiente.

En la región de 150 - 200° C, y a temperaturas superiores, puede comenzar el ataque de la superficie del óxido por el CO, y el mecanismo cambia al producirse va-

vacantes de anión, como en el caso de los óxidos tipo p. Esto fue observado por Parravano (59), que en el caso del NiO observa un cambio en la energía de activación de 2 - 3 Kcal/mol a 14 Kcal/mol. La energía de activación es extremadamente sensible, en este intervalo de temperaturas, a cambios en los defectos electrónicos. Resultados similares fueron obtenidos por Parravano (60) para la energía de activación de la reducción de NiO por hidrógeno, proceso que produce vacantes de anión. Estos hechos están de acuerdo con el punto de vista de que la quimisorción reversible de CO o H₂ se ve favorecida por los óxidos tipo p, o por modificaciones en la dirección $p \longrightarrow n$.

Schwab (61) ha estudiado la influencia de la concentración de electrones en el catalizador, sobre la energía de activación de esta reacción sobre ZnO y NiO puros y con adiciones de MgO y MgO₃.

Sus resultados pueden condensarse en la siguiente tabla.

TABLA LXXXIX

Agoriginal Kcal./mol	Condueter	Adi- ción	Cambio es- trutura electrónica	A_E	Cambio A_E
$\simeq 16$	p (NiO)	Li ⁺ Cr ⁺⁺⁺	aumenta n_e disminuye n_e	12 19	disminuye aumenta
$\simeq 27$	n (ZnO)	Li ⁺ Ca ⁺⁺⁺	disminuye n_e aumenta n_e	30 20	aumenta disminuye

Estos resultados son compatibles, si la reacción transcurre por distinto mecanismo sobre óxidos tipo n que sobre óxidos tipo p , esto es, si el paso determinante de la velocidad de reacción es aceptor sobre ZnO y donador sobre NiO .

Existe un trabajo de Parravano (62) que estudia la reacción $CO \rightarrow CO_2$ sobre NiO con adiciones de Ag_2O , Cr_2O_3 , CeO , Li_2O y WO_3 , llegando a resultados opuestos a los de Schwab, ya que los cationes de valencia superior hacen descender A_E de 13,7 a 6,5. Las posibles razones para esta divergencia, se discuten por Gray (63) y por Stone (64), bajo dos puntos de vista distintos, que no hacen más que resaltar la complejidad de este tipo de mecanismos.

Cambio $H_2 - D_2$

La reacción de cambio $H_2 - D_2$ sobre ZnO ha sido estudiada por Molinari y Parravano (65), y más modernamente por Molinari (66). Sobre Cr_2O_3 se ha estudiado por Volta y Weller (67). Clark (68), da los resultados para esta reacción sobre distintos óxidos (MoO_3 , WO_3 , VO_3 , Cr_2O_3 , NiO , FeO y ZnO).

En la Tabla XC, tenemos resumidos los resultados de estos investigadores.

TABLA XC

Cambio H ₂ - D ₂ sobre óxidos				
Catalizador	Autor	Tratamiento previo	Efecto sobre el óxido	Efecto sobre la actividad
ZnO	Parra-vano.	Adición de cationes de valencia >2	aumenta η_{\ominus}	aumenta
		Adición de cationes de valencia <2	disminuye η_{\ominus}	disminuye
Cr ₂ O ₃	Volts y Weller.	O ₂ a 500° C	aumenta η_{\oplus}	disminuye
		H ₂ a 500° C	disminuye η_{\oplus}	aumenta
MoO ₃ , WO ₃ , UO ₃ , Cr ₂ O ₃ , NiO, FeO, ZnO.	Clark	O ₂ a 500° C	disminuye η_{\ominus}	disminuye
		H ₂ a 500° C	aumenta η_{\ominus}	aumenta
ZnO	Molinari.	Adición de cationes de valencia >2	aumenta η_{\ominus}	aumenta
		Adición de cationes de valencia <2	disminuye η_{\ominus}	disminuye

Estos resultados indican sin ambigüedad, alguna, que el paso determinante de la velocidad de reacción es aceptor de electrones (posiblemente la desorción de D-H), que se ve favorecido cuando modificamos el catalizador en la dirección tipo $p \rightarrow$ tipo n ; esto es, cuando aumentamos la concentración de electrones, n_0 .

- - - - -

Resumiendo, todos los hechos experimentales que se acaban de exponer, están de acuerdo con la hipótesis de que existe una transferencia electrónica sustrato-catalizador, durante el mecanismo íntimo de la catálisis de contacto, que hace que a temperaturas suficientemente bajas, para que los efectos electrónicos predominen sobre los iónicos, la activación del oxígeno se ve favorecida por modificaciones en la dirección tipo $n \rightarrow$ tipo p , mientras que la activación del hidrógeno se ve favorecida por modificaciones en la dirección tipo $p \rightarrow$ tipo n .

Si tratamos de generalizar un poco más, aquellos mecanismos de reacción, con pasos determinantes de la velocidad de tipo aceptor de electrones, se ven favorecidos por catalizadores de tipo n y, aquellos mecanismos con pasos determinantes de la velocidad de tipo donador de electrones, se ven favorecidos por catalizadores de tipo p .

IV.4- LOS SISTEMAS $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$

Daremos ahora unas ideas sobre los sistemas $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$, desde el punto de vista de sus propiedades como semiconductores. Desgraciadamente, sobre el sistema $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$, sólo poseemos la información que nosotros hemos obtenido, por lo que no podemos contrastar nuestros datos con los obtenidos en otros laboratorios; sin embargo, la concordancia de los datos en el sistema $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, nos autoriza a considerarlos de garantía.

IV.- 4.a. - ZnO y $\text{ZnO} + \text{K}_2\text{CrO}_4$.

La estructura electrónica del ZnO es de las más estudiadas, aun cuando no por esto pueda decirse que es de las más conocidas (69).

A partir de medidas de efecto Hall, conductividad eléctrica en distintas atmósferas, adiciones de iones Me^{++} y Me^+ etc. (47) (70) (49) (71), se llega a la conclusión de que hasta unos 600° C el ZnO se comporta como un semiconductor extrínseco, con una banda de impurezas de tipo donador, que se halla situada aproximadamente a 0,04 e.v. de la parte inferior de la banda de conducción. Se observó también una fuerte dependencia del valor absoluto de la conductividad y de su comportamiento frente

a la elevación de temperatura. En muchos casos aparecen variaciones de $\log \sigma$ que no son lineales con $1/T$.

Por tanto, el ZnO es un semiconductor de tipo n, cuyo diagrama de bandas se representa en la figura 24.

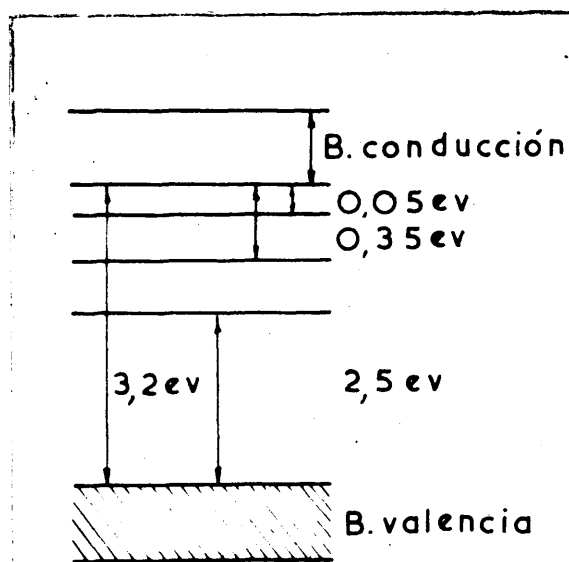


FIGURA 24

El problema se plantea cuando se quiere decidir a quién corresponden estos niveles donadores. Es difícil decidirse por la presencia de uno u otro tipo de defecto, pero parece que los que tienen más probabilidad de existir son los iones Zn^{2+} / Δ con dos electrones asociados a

ellos, o bien, huecos de anión con dos electrones atrapados en sus proximidades.

En el primer caso, el retículo del ZnO sería, figura 25,

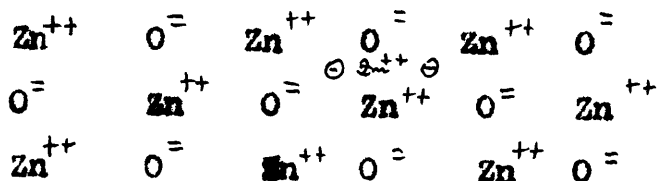


figura 25

y su fórmula: $(2 \ominus_s | Zn^{++} | \Delta) (Zn^{++} | \square^+) O^-$ (38)

y en el caso de vacantes de anión, figura 26,

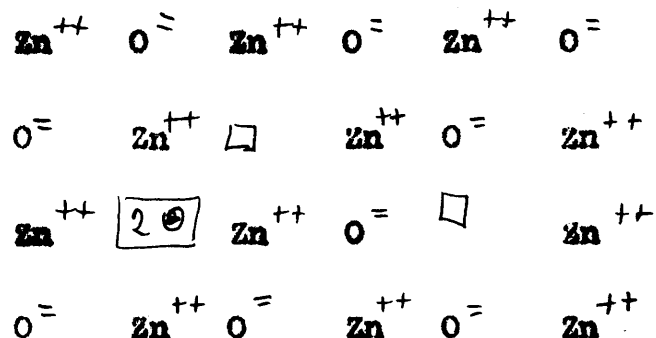
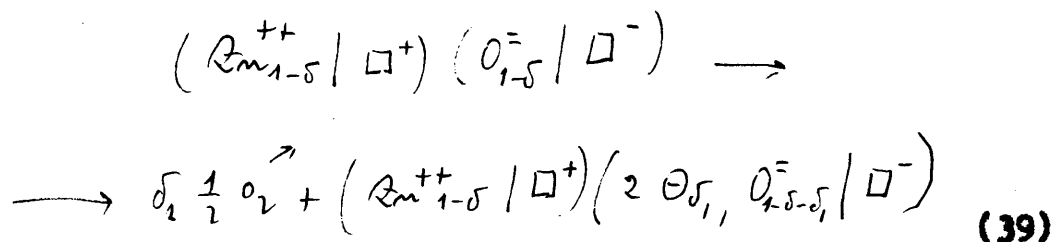


figura 26

esto es, un retículo lagunar tipo ClNa. La elevación de temperatura provocaría una separación de δ_1 átomos de oxígeno y la formación de δ_1 lagunas suplementarias, ocupadas por un par de electrones, según :



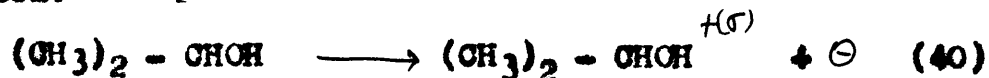
Para nuestra discusión, al menos en el estado actual de conocimientos, sólo nos interesa saber que el ZnO es un semiconductor tipo n.

Sobre el ZnO con adiciones de K_2CrO_4 , no hemos encontrado referencias en la bibliografía; sin embargo, puede predecirse que la adición de K_2CrO_4 producirá en los

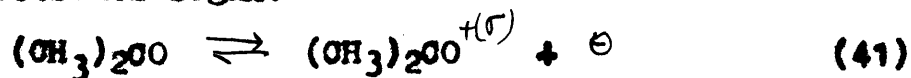
catalizadores (sinterizados a temperaturas de 600, 800 y 1000° C) una disminución en la concentración de electrones n_e , pero sin que haya inversión en el tipo de conductividad. De nuestras medidas puede verse (Tabla XCVI), que la conductividad de A₁ 1000, A₂ 1000 y A₃ 1000 es menor que la de A 1000 para, aproximadamente, las mismas condiciones:

Además, durante el desarrollo de nuestras medidas, pudo apreciarse que, una vez estabilizada la temperatura del horno, y al dejar fluir el isopropanol a través de la cámara de reacción, había un marcado aumento en la conductividad de las pastillas, debido al aumento de concentración de electrones en la capa marginal, por adsorción, bien de isopropanol, bien de sus productos de descomposición.

La duda reside en el hecho de que, aunque la conductividad de ZnO en oxígeno es menor que en isopropanol, no se puede estar nunca seguro de que la reacción de adsorción sea:



ya que incluso las pequeñas cantidades de H₂ y (CH₃)₂CO formadas, incluso a bajas temperaturas, se adsorben ambas donando electrones según:



pudiendo ser ellos los que causen el aumento en la conductividad, y no la adsorción del isopropanol.

IV.- 4.b. Cr₂O₃.

Además de los trabajos ya citados (18) (42), existen algunos datos sobre el comportamiento y estructura electrónica del Cr₂O₃ (73) (74).

Su comportamiento es el de un semiconductor tipo p, lo cual concuerda con la variación de conductividad que hemos observado al pasar de aire a atmósfera de isopropanol.

Existe un trabajo de Hauße y Block (75), según el cual, la conductividad del Cr₂O₃, no sigue la relación con la presión de oxígeno que cabía esperar.

En efecto, si suponemos que por la baja temperatura, el equilibrio dado por la ecuación (14) sólo se alcanza para la capa marginal, y se considera el oxígeno adsorbido químicamente como incorporado a la red, con formación de vacantes de catión, planteando la ecuación análoga a la (19 b), para los potenciales electroquímicos, obtenemos:

$$e^{\frac{eV_0}{KT}} = K_1 h_{O_2}^{3/4} \cdot \frac{1}{[n_{\oplus}^{(R)}]^3} \quad (43)$$

que sustituida en

$$n_{\oplus}^{(R)} = n_{\oplus}^{(H)} \cdot e^{\frac{eV_0}{KT}} \quad (44)$$

nos da

$$n_{\oplus}^{(R)} = n_{\oplus}^{(H)} \cdot K_1 \cdot h_{O_2}^{3/4} \cdot \frac{1}{[n_{\oplus}^{(R)}]^3} \quad (45)$$

que puede transformarse en

$$[n_{\oplus}^{(R)}]^4 = K_1 \cdot n_{\oplus}^{(H)} \cdot p_{O_2}^{3/4} \quad (45)$$

y, finalmente, suponiendo que $n_{\oplus}^{(H)}$ no varía:

$$n_{\oplus}^{(R)} \sim p_{O_2}^{3/16} \quad (47)$$

Suponiendo que toda la conductividad se debe a la capa marginal enriquecida, esto es, $n_{\oplus}^{(R)} \gg n_{\oplus}^{(H)}$ tendremos que la conductividad, σ , vendrá relacionada con la presión parcial de oxígeno por la ecuación

$$\sigma \sim p_{O_2}^{3/16} \quad (48)$$

Si ponemos

$$\sigma \sim p_{O_2}^{1/n} \quad (49)$$

el valor teórico de n sería 5,33. Sin embargo, el valor experimental es $n \approx 30$.

Para explicar esta anomalía, Hauße y Block postulan la existencia de dos mecanismos de conductividad, de los cuales uno es independiente de la presión de oxígeno. Por ello clasifican al Cr_2O_3 como un semiconductor intrínseco-impurezas.

En un reciente trabajo, Volts y Weller (76), mencionan que en atmósferas reductoras, el Cr_2O_3 pasa de semiconductividad tipo p a tipo n , de acuerdo con algunos de los resultados que discutiremos en IV.-5.d.

IV.- 4.e.- Los sistemas $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$.

Respecto a los sistemas que no contienen potasio, para las composiciones de 25, 50 y 75 moles % en Cr_2O_3 , son semiconductores tipo p (18). Los mecanismos de conducción son mucho menos conocidos, habiéndose dado un posible mecanismo para la espinela $\text{ZnO.Cr}_2\text{O}_3$, en un trabajo de Badburn y Rigby (77), y en general para distintas espinelas por Verwey y Heilmann (78).

Desde nuestro punto de vista, cualquiera que sea el mecanismo de la conductividad, la conclusión importante es que los portadores de corriente son los huecos.

No hemos encontrado referencias para los semiconductores del tipo $\text{ZnO.Cr}_2\text{O}_3.\text{K}_2\text{CrO}_4$, pero nuestras experiencias en distintas atmósferas, indican que son semiconductores tipo p. Por otra parte, la adición de K_2CrO_4 a un semiconductor $\text{ZnO.Cr}_2\text{O}_3$ del tipo p, debe producir un aumento en la concentración de huecos, con consiguiente aumento en la conductividad.

Este aumento ha sido hallado experimentalmente, como puede verse en la Tabla XCVI, para los catalizadores B_1 1000, B_2 1000 y B_3 1000 con respecto a B 1000, y para C_1 1000, C_2 1000 y C_3 1000 con respecto a C 1000.

Queremos hacer constar también, que los catalizadores tipo B, presentan menor grado de tipo p, que los

tipo 0, como se desprende de su variación en conductividad al pasar de atmósfera de aire a atmósfera de hidrógeno.

En la Tabla XCI, se da el tipo de semiconductividad que presenta cada uno de los semiconductores estudiados, incluyendo, para facilitar la discusión en IV.- 5, los estudiados en (18).

TABLA XCI

Catalizador			
Sin potasio		Con potasio	
Denominación	Tipo de semiconductor	Denominación	Tipo de semiconductor
A	n	A ₁ , A ₂ , A ₃	n
B	p	B ₁ , B ₂ , B ₃	p
C	p	C ₁ , C ₂ , C ₃	p
D	p		
E	p		

Hemos de hacer constar la importancia fundamental de los posibles cambios de tipo de conductividad, análogos al descrito por Voltz y Weller (76) para el Cr₂O₃, de estos semiconductores, al exponerlos a la atmósfera de isopropanol, a temperatura elevada, y sobre los que insistiremos en IV.- 5.d.

**IV.- 5.- RELACIONES CONDUCTIVIDAD - ACTIVIDAD EN EL
SISTEMA $ZnO \cdot Cr_2O_3 \cdot K_2CrO_4$.**

Vamos a estudiar ahora la influencia que las distintas variables, composición del catalizador base, concentración de potasio, temperatura de sinterización, etc., introducen en la conductividad y actividad de estos catalizadores.

En la sección IV.- 5.f., utilizando las ideas expuestas en los apartados IV.-1, IV.-2 y IV.-4, comparemos nuestros resultados con los previos, de acuerdo con los conocimientos actuales sobre semiconductividad y catálisis, esbozados en el apartado IV.-3.

IV.- 5.a.- Influencia del contenido en Cr_2O_3 .

Con objeto de poder comparar entre sí los distintos resultados, se ha seleccionado una temperatura ($\approx 440^\circ C.$, $10^3/T = 1,40$), y tanto las conductividades como las actividades que se darán a continuación, se refieren siempre a las determinadas para dicha temperatura, obtenidas, bien de la ecuación correspondiente, ajustada como ya se dijo por mínimos cuadrados, bien de las representaciones gráficas de los valores experimentales, en el caso de que dichos valores no justificasen su ajuste.

En las Tablas XVII y XVIII se dan las actividades

TAHLA XIII

Actividad en H_2 /g minuto		$\tau \approx 4410$ U			
Catalisador base	Temperatura de sinterización ($^{\circ}\text{C}$)	Contenido en potasio (átomos %)			
		0	8	12	16
A	600		7,13	7,13	6,24
	800		7,10	7,36	7,06
	1000	9,20	4,59	4,65	7,08
B	600		30,16	20,39	13,16
	800		23,38	17,86	9,72
	1000	18,45	9,87	6,88	7,37
C	600		7,25	4,61	3,98
	800		4,80	3,92	2,88
	1000	7,00	3,54	2,70	7,82
D	1000	6,64			
E	1000	8,42			

TABLA XXIII

Actividad en H_2/m^2 minuto		$t = 441\pm 0.$			
Catalisador base	Temperatura de sinterización ($^\circ\text{C}$)	Contenido en potasio (átomos %)			
		0	8	12	16
A	600		2,53	2,97	2,40
	800		3,53	4,60	4,15
	1000	9,40	6,20	6,12	4,52
B	600		1,11	0,78	0,51
	800		2,81	2,41	1,52
	1000	7,30	3,29	2,21	2,54
C	600		0,18	0,12	0,12
	800		0,39	0,33	0,32
	1000	2,06	0,91	0,75	2,01
D	1000	0,34			
E	1000	0,91			

en $\text{cm}^3 \text{H}_2 / \text{g minuto}$ y en $\text{cm}^3 \text{H}_2 / \text{m}^2 \text{minuto}$ (actividad específica) para todos los catalizadores estudiados.

Como puede verse, al aumentar la concentración en Cr_2O_3 disminuye la actividad específica. En cambio la actividad por gramo es máxima para los catalizadores tipo B. Ambos resultados están de acuerdo con los obtenidos por Garner y colaboradores (18).

En la serie de catalizadores que no contiene potasio, se observa un comportamiento paralelo de la actividad.

Como es sabido, sobre este tipo de catalizadores, además de la reacción



se produce también la reacción secundaria



Aun cuando esta reacción no es de interés desde nuestro punto de vista, en la Tabla XXIV damos una serie de resultados característicos para la actividad en la deshidratación del isopropanol. Como puede verse el comportamiento general es parecido al observado para la deshidrogenación.

En las figuras 27 y 28 se han representado los resultados correspondientes para los catalizadores A₁, B₁ y C₁, sinterizados a las tres temperaturas de trabajo.

En la Tabla XV se hallan las energías de activación del proceso catalítico para los distintos catalizadores empleados, donde puede apreciarse, salvo excepciones,

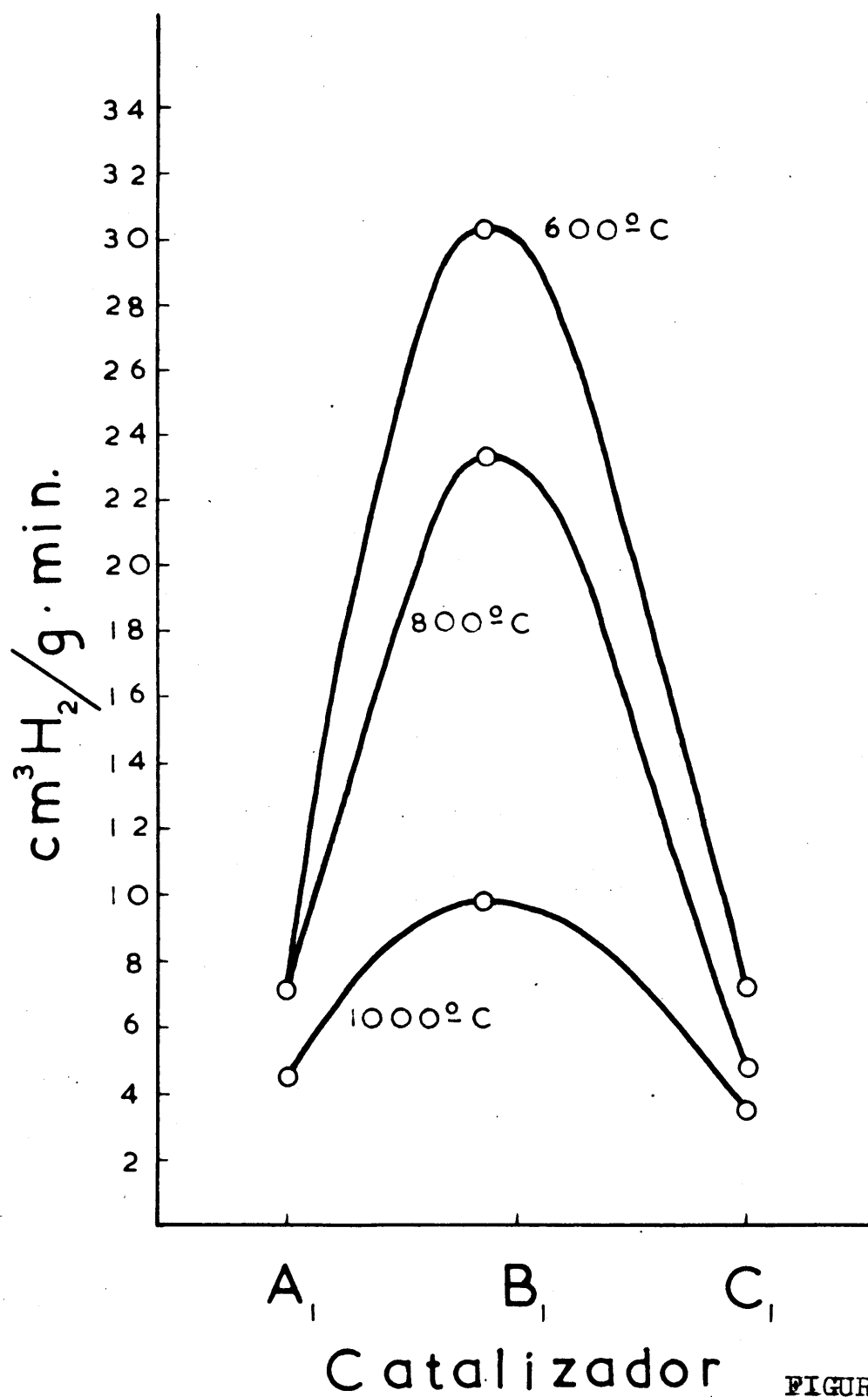


FIGURA 27

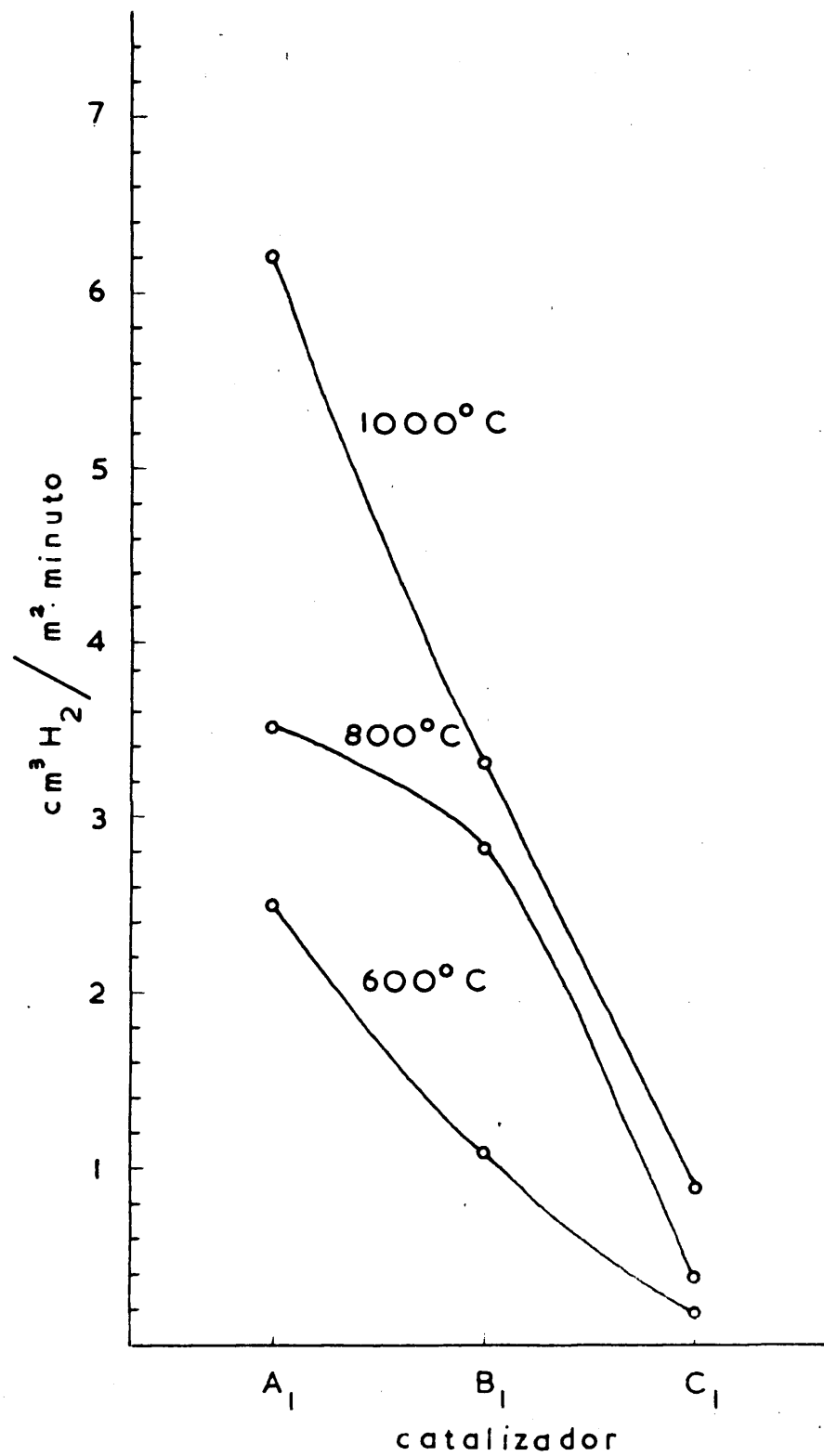


FIGURA 28

una tendencia a aumentar la energía de activación, al pasar de los catalizadores tipo A a los tipo C.

TABLA XCIV

Actividad. Deshidratación de isopropanol. t 441° C		
Catalizador	cm ³ propileno/g min.	cm ³ prop./m ² min.
A ₁ 600	0,39	0,13
A ₂ 600	0,45	0,19
A ₃ 600	0,24	0,09 ₂
B ₁ 600	0,92	0,033
C ₁ 600	0,56	0,014

Con respecto a la conductividad eléctrica, en la Tabla XCVI se incluyen los valores de la conductividad específica, pudiendo apreciarse una disminución en ella al pasar de los catalizadores tipo A a los tipo C. En la serie correspondiente al sistema $\text{ZnO.Cr}_2\text{O}_3$, el comportamiento es análogo, presentándose un ligero aumento de conductividad para los catalizadores D 1000 y E 1000 que ya había sido hallado en atmósfera de hidrógeno (18).

En la Tabla XCVII se dan los valores correspondientes para estos catalizadores en atmósfera de hidrógeno, obtenidos durante nuestras experiencias.

En la figura 29 hemos representado en su parte izquierda las variaciones de la actividad específica, y en su parte derecha las variaciones del logaritmo de la

TABLE 10V

Energías de activación, Kcal/mol $t \approx 447^\circ \text{C}$.					
Catalizador base	Temperatura de sinterización ($^\circ \text{C}$)	Contenido en potasio (átomos %)			
		0	8	12	16
A	600		12.6	8.1	11.9
	800		11.7	10.2	13.7
	1000	9.1	11.8	11.9	10.8
B	600		9.0	10.5	8.0
	800		10.5	13.6	11.9
	1000	6.3	14.6	14.2	16.0
C	600		15.8	17.8	17.8
	800		17.6	17.8	16.7
	1000	12.3	19.6	27.3	14.7
D	1000	9.4			
E	1000	10.0			

TABLA XVI

Conductividad específica ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) $\theta \approx 44^\circ$					
Catali- sador base	Temperatura de sinteri- zación ($^\circ \text{C}$)	Contenido en potasio (átomos %)			
		0	8	12	16
A	600		$5,0_2 \cdot 10^{-2}$	$4,5_2 \cdot 10^{-2}$	$4,7_8 \cdot 10^{-2}$
	800		$6,9_5 \cdot 10^{-2}$	$7,8_4 \cdot 10^{-2}$	$5,2_3 \cdot 10^{-2}$
	1000	$6,6_6 \cdot 10^{-2}$	$3,7_6 \cdot 10^{-3}$	$3,2_6 \cdot 10^{-4}$	$2,9_8 \cdot 10^{-2}$
B	600		$7,5_2 \cdot 10^{-3}$	$1,2_6 \cdot 10^{-2}$	$6,5_7 \cdot 10^{-3}$
	800		$3,6_2 \cdot 10^{-3}$	$2,5_2 \cdot 10^{-3}$	$1,2_8 \cdot 10^{-2}$
	1000	$1,9_7 \cdot 10^{-5}$	$3,1_2 \cdot 10^{-3}$	$4,1_0 \cdot 10^{-3}$	$3,4_7 \cdot 10^{-3}$
C	600		$1,2_7 \cdot 10^{-4}$	$1,5_1 \cdot 10^{-4}$	$2,2_5 \cdot 10^{-4}$
	800		$3,7_2 \cdot 10^{-5}$	$1,2_2 \cdot 10^{-4}$	$3,8_5 \cdot 10^{-4}$
	1000	$6,8_1 \cdot 10^{-8}$	$2,4_7 \cdot 10^{-5}$	$2,2_4 \cdot 10^{-4}$	$9,0_7 \cdot 10^{-5}$
D	1000	$1,5_3 \cdot 10^{-7}$			
E	1000	$2,1_8 \cdot 10^{-7}$			

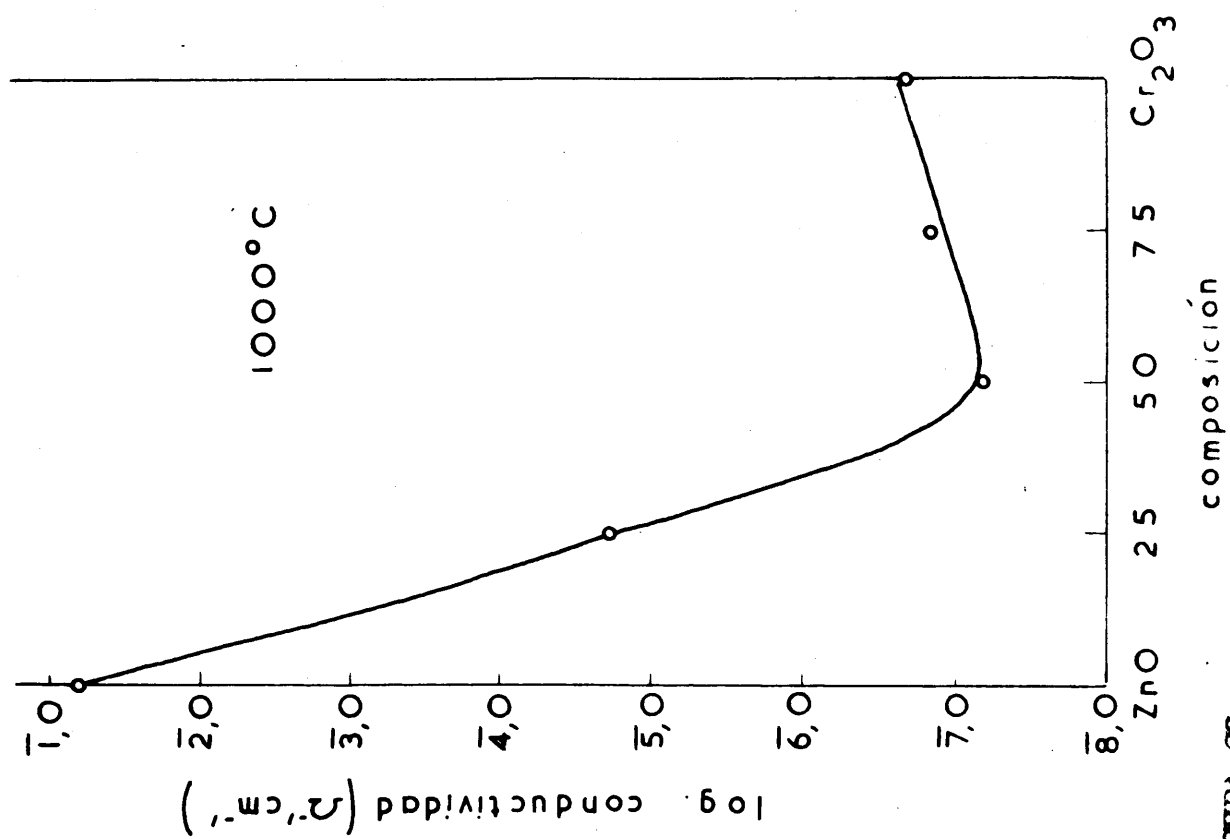
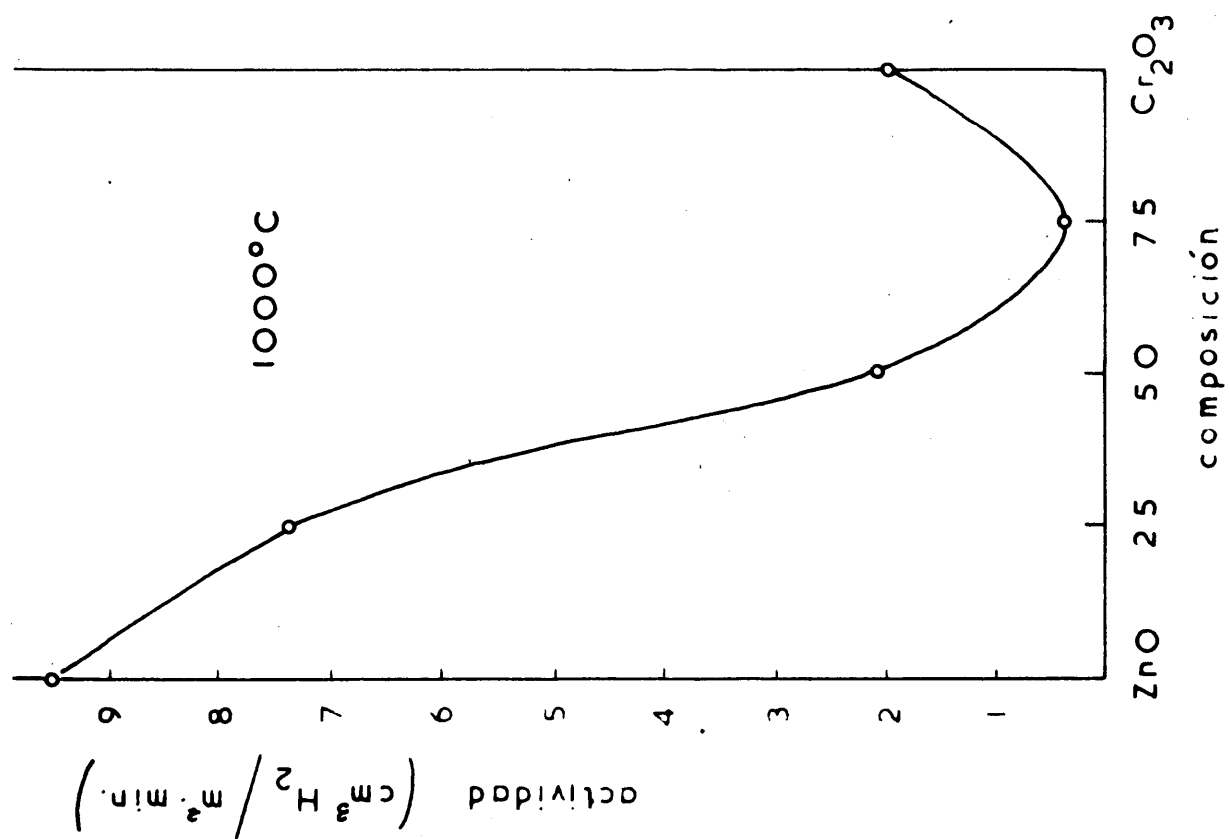


FIGURA 29



conductividad específica para la serie A, B, C, D, E, a 1000° C.

TABLA ECVII

Conductividad específica en atmósfera de hidrógeno.		t 441° C
Catalizador	$\kappa^{-1} \text{ cm}^{-1}$	
A 1000	$5,4_0 \cdot 10^{-2}$	
B 1000	$7,2_4 \cdot 10^{-6}$	
C 1000	$8,5_1 \cdot 10^{-8}$	
D 1000	$2,0_9 \cdot 10^{-7}$	
E 1000	$1,1_0 \cdot 10^{-7}$	

En la figura 30 se ha hecho la misma representación para los catalizadores A₃, B₃ y C₃ a 600 - 800 y 1000° C.

Como puede verse en ambas figuras, la actividad específica y el logaritmo de la conductividad siguen una marcha análoga, al cambiar la composición del catalizador base.

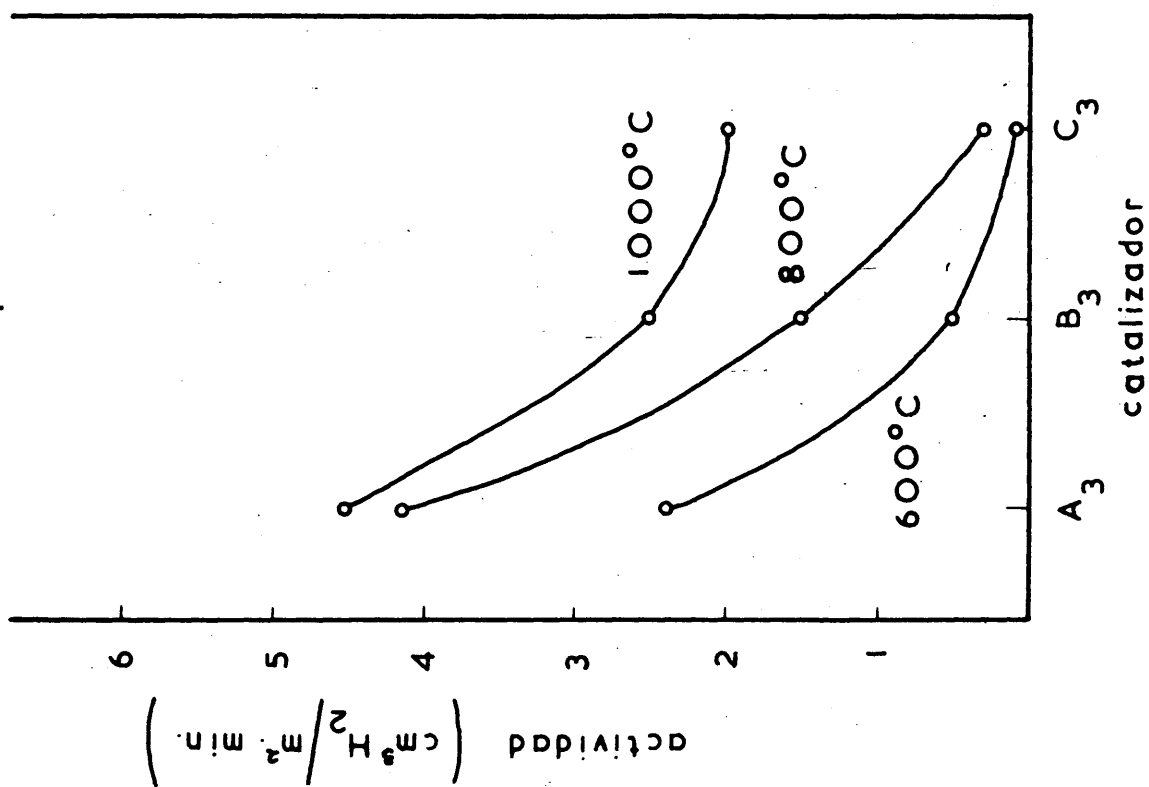
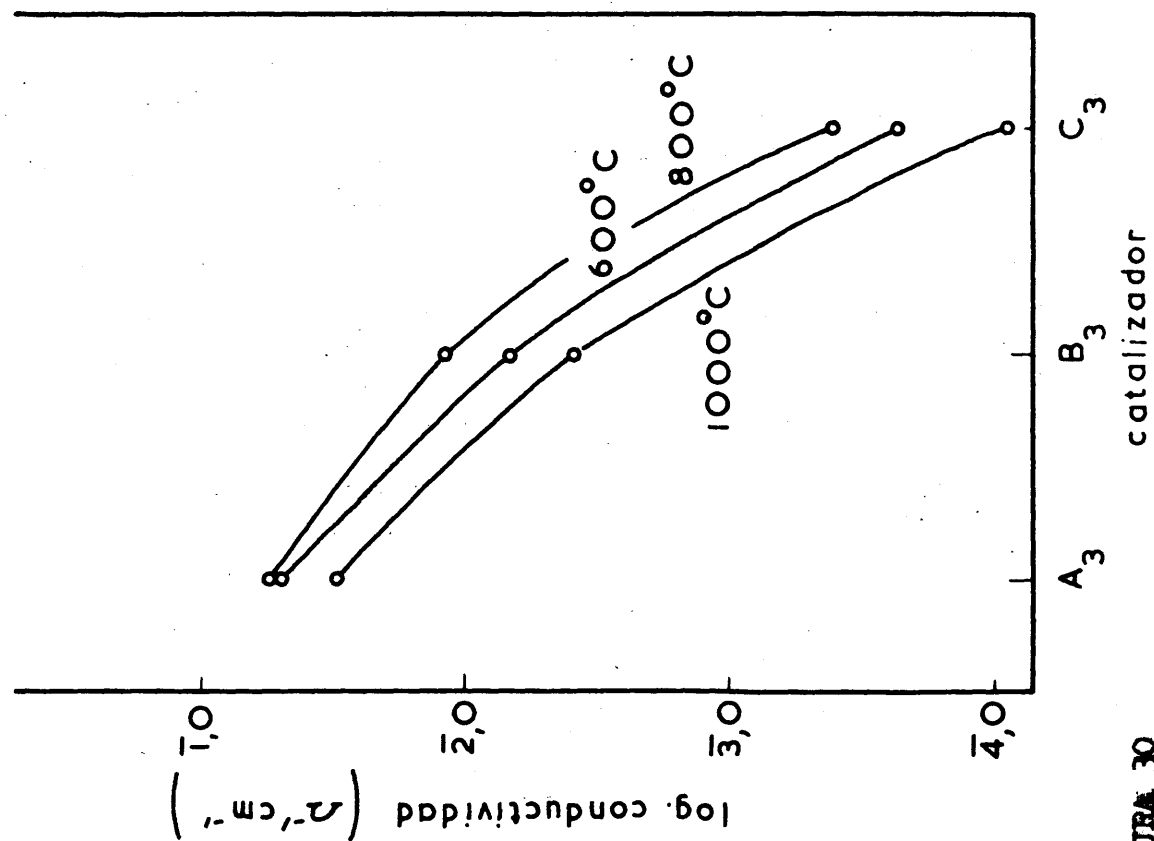


FIGURA 30



IV.- 3.b. - Influencia del contenido en K_2CrO_4 .

Como puede verse en las Tablas XVII y XVIII, existe una tendencia a disminuir la actividad (tanto por gramo como por metro cuadrado).

No es fácil sacar una conclusión definitiva de los valores de la energía de activación, Tabla XV, aun cuando parece presenta una cierta tendencia a permanecer constante con el aumento de la concentración de potasio. Sin embargo, lo que se observa es un claro aumento con respecto a los valores que corresponden al mismo catalizador sin potasio.

En las figuras 31 y 32, se ha representado la variación de la actividad para los catalizadores B₁, B₂ y B₃ sinterizados a las tres temperaturas, apreciándose claramente el descenso en actividad al aumentar el contenido en potasio.

En relación con la conductividad, puede apreciarse en la Tabla XVI una pequeña influencia en los catalizadores tipo A y un aumento en la conductividad en los catalizadores tipos B y C.

Además, con respecto a los catalizadores sin potasio, hay una disminución de la conductividad del A 1000, al añadir K_2CrO_4 , y en el caso del B 1000 y C 1000, se presenta el efecto contrario.

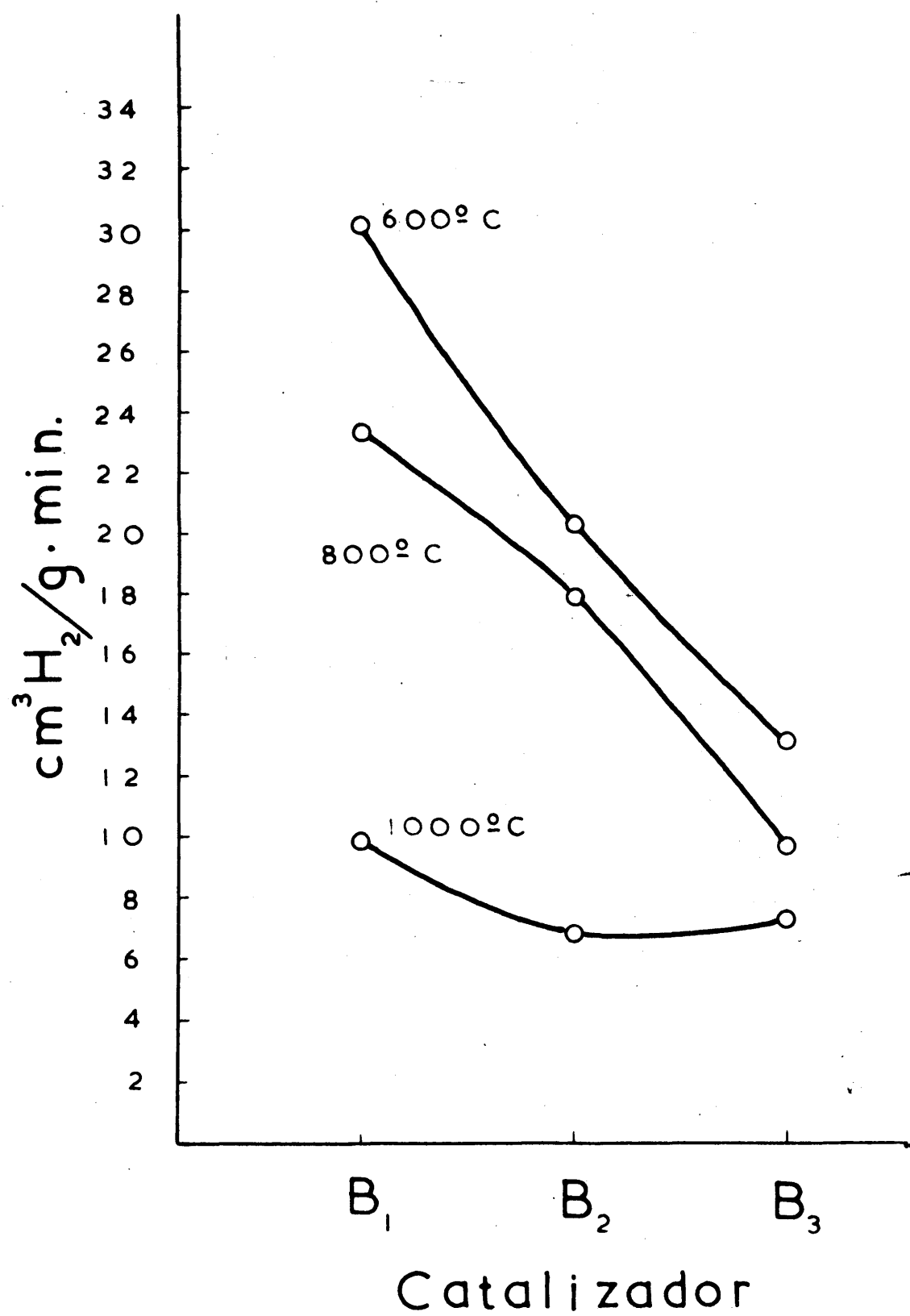


FIGURA 31

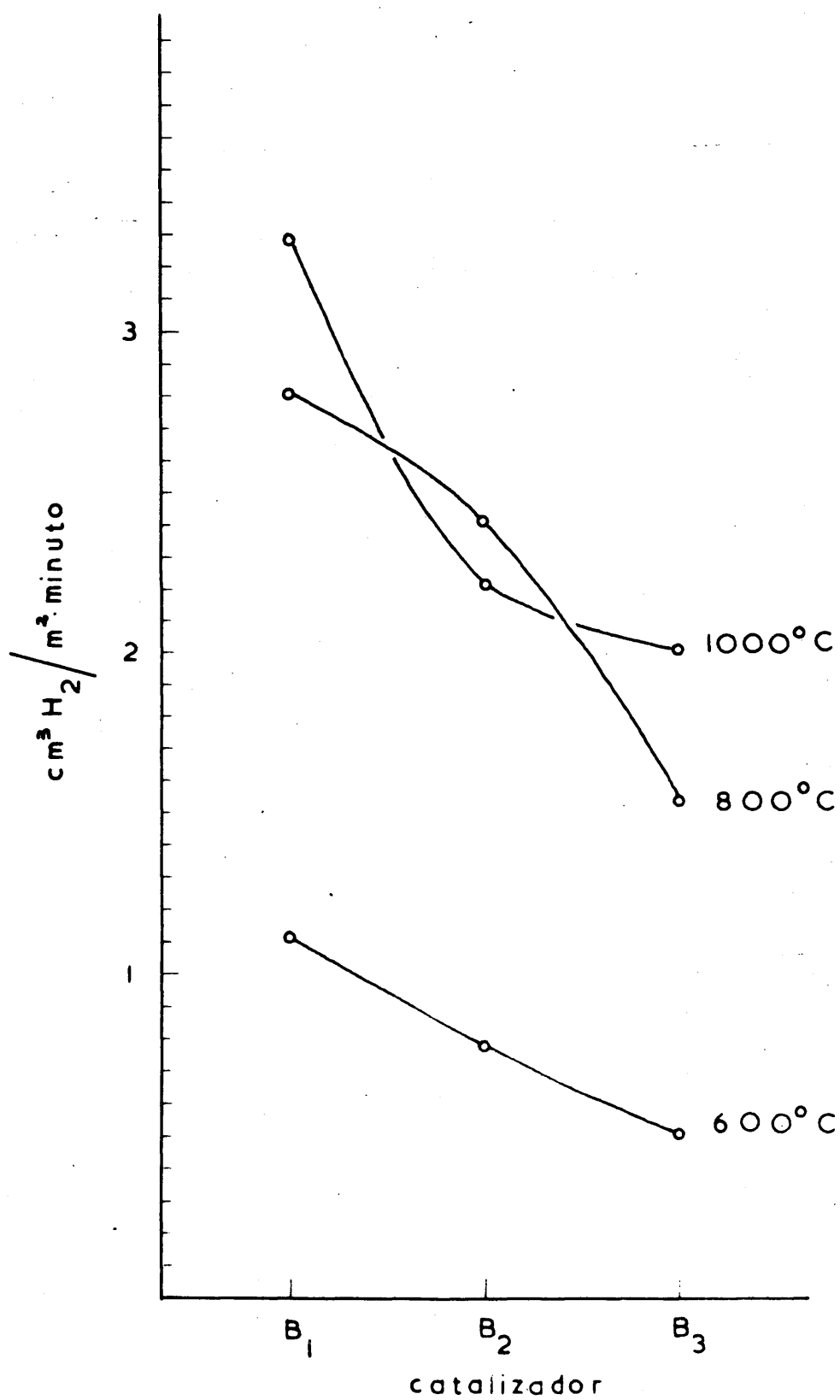


FIGURA 32

Es interesante hacer constar que los resultados del estudio por rayos X de los catalizadores A₃ 800, B₃ 800 y C₃ 800 indican que la presencia de K₂CrO₄ no parece tiene influencia decisiva sobre la reacción de formación de espinela ZnO.Cr₂O₃, como puede verse en la Tabla LXXXVIII. Es decir, el catalizador A₃ 800 es prácticamente ZnO, el B₃ 800 presenta ya formación de espinela y el C₃ 800 es ya totalmente espinela, de acuerdo con los resultados hallados por Garner y colaboradores (18).

IV.- 5.c. - Influencia de la temperatura de sinterización.

La influencia de la temperatura de sinterización sobre la actividad es clara. Como puede verse en las figuras 27 y 31, la actividad en cm³ H₂/ g minuto, disminuye al aumentar la temperatura de sinterización.

En cambio, la actividad específica (figuras 28 y 32) aumenta al aumentar la temperatura de sinterización.

Sobre la conductividad, según puede verse en la Tabla XCVI, el aumento de la temperatura de sinterización se manifiesta por una tendencia a disminuir la conductividad al elevarse la temperatura.

La energía de activación, Tabla XCV, sufre

un aumento claro al aumentar la temperatura de sinterización.

IV.- 5.d .- Variaciones en la conductividad a temperatura constante.

Es interesante resaltar que al representar el logaritmo de la conductividad frente a $10^3/T$, no se encontraban líneas rectas, como es normal en este tipo de medidas cuando la atmósfera en contacto con el semiconductor no es la de su componente más volátil, o cuando el semiconductor ha sido sometido a un tratamiento previo a temperatura elevada, y después se efectúa la medida en la misma atmósfera a temperatura más baja.

En la figura 33 se ha representado la forma de las curvas para los distintos tipos de catalizador.

La parte a - b de los catalizadores tipos A y B corresponde a la calefacción desde $\sim 300^\circ \text{C}$, hasta $\sim 500^\circ \text{C}$. Durante el descenso de temperatura, la conductividad, en vez de seguir la recta b - a, descendía por la recta b - c, que era perfectamente reproducible para sucesivas calefacciones y enfriamientos, siempre que no se pasase de la temperatura correspondiente al punto b.

Para los catalizadores tipo C, al elevar la temperatura se recorría una curva del tipo de la de trazos c - b y el descenso se hacía siguiendo la recta b - a,

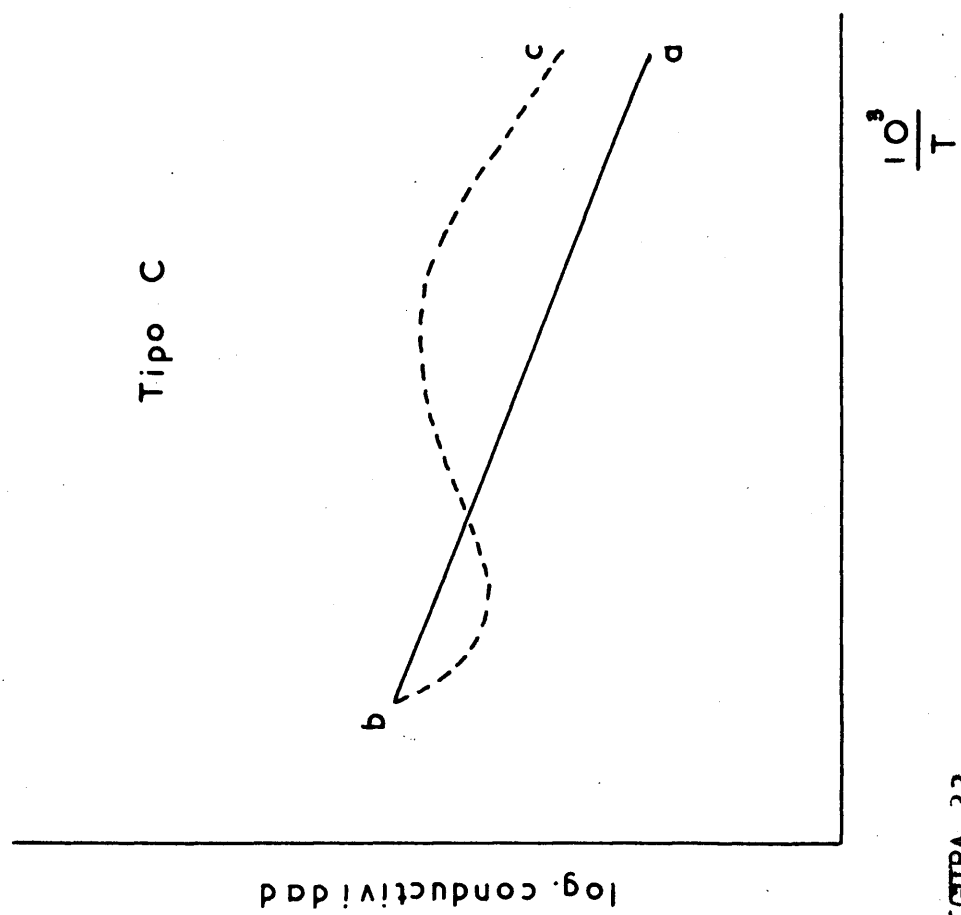
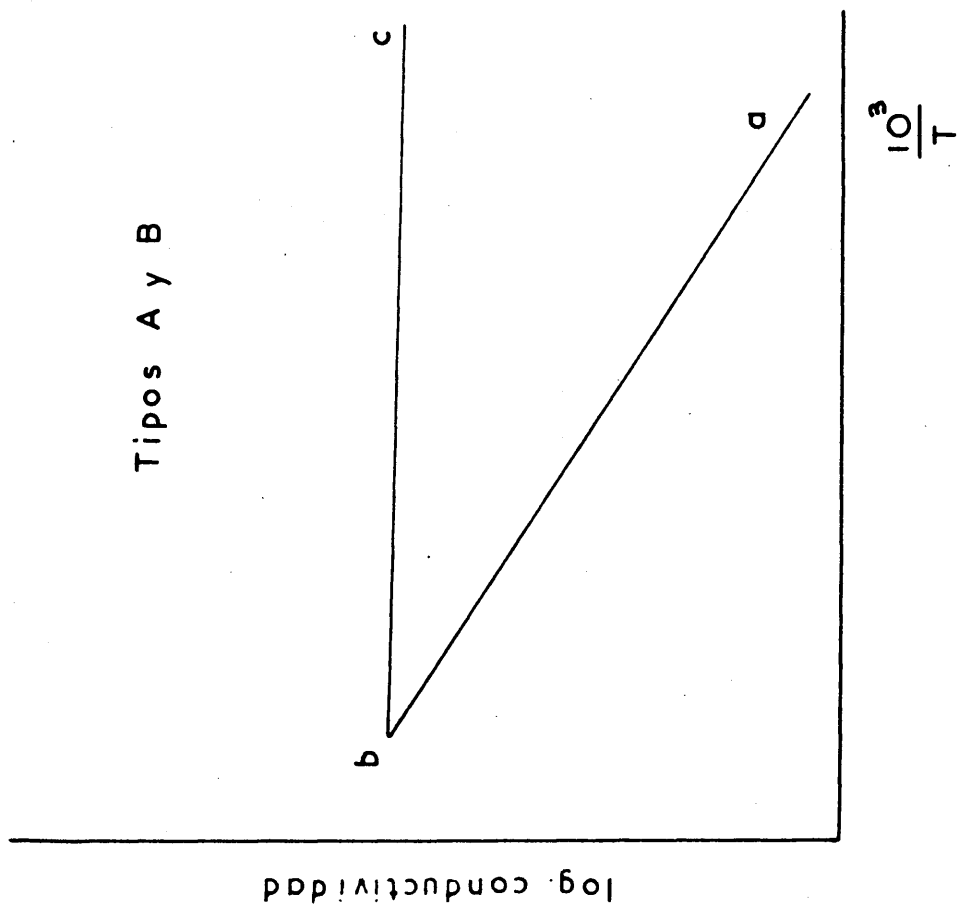
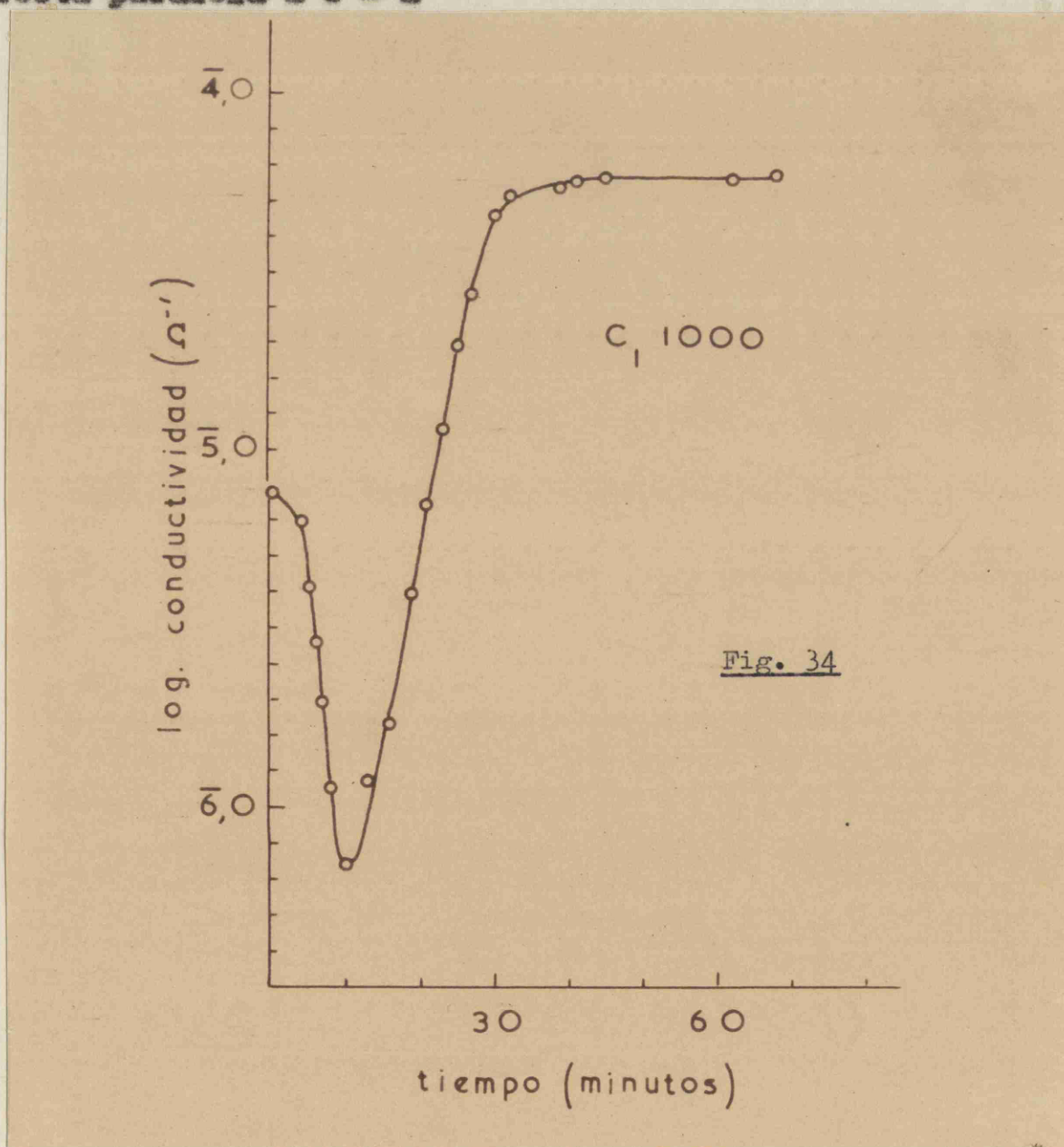


FIGURA 33

también reproducible para ascensos y descensos sucesivos. Si en uno de estos ascensos, la temperatura se hacía superior a la del punto b, la conductividad seguía la prolongación de la curva de puntos, para descender por una recta paralela a b - a



Con objeto de estudiar con detenimiento estos fenómenos, se hicieron experiencias muy lentas con cata-

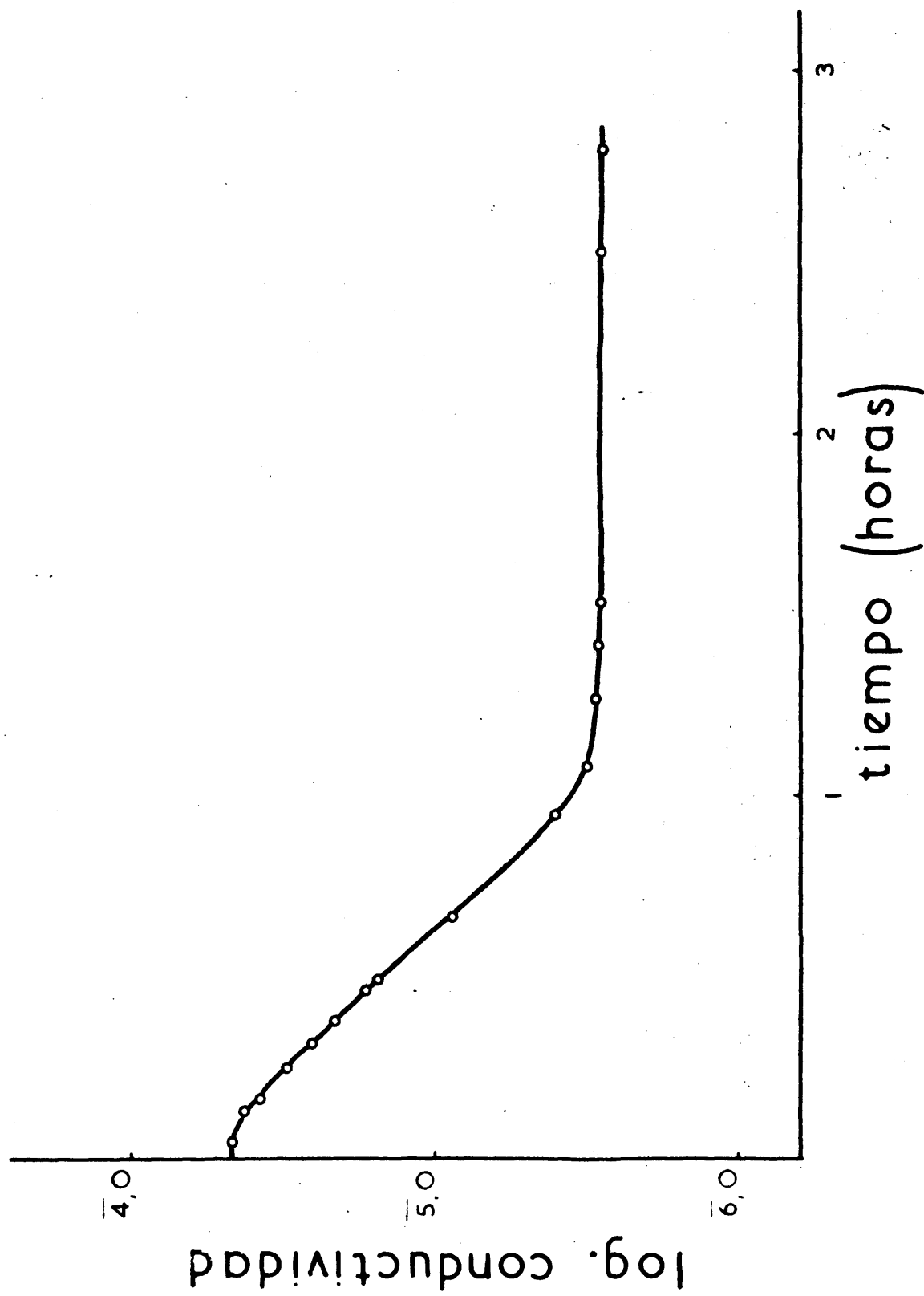


FIGURA 35

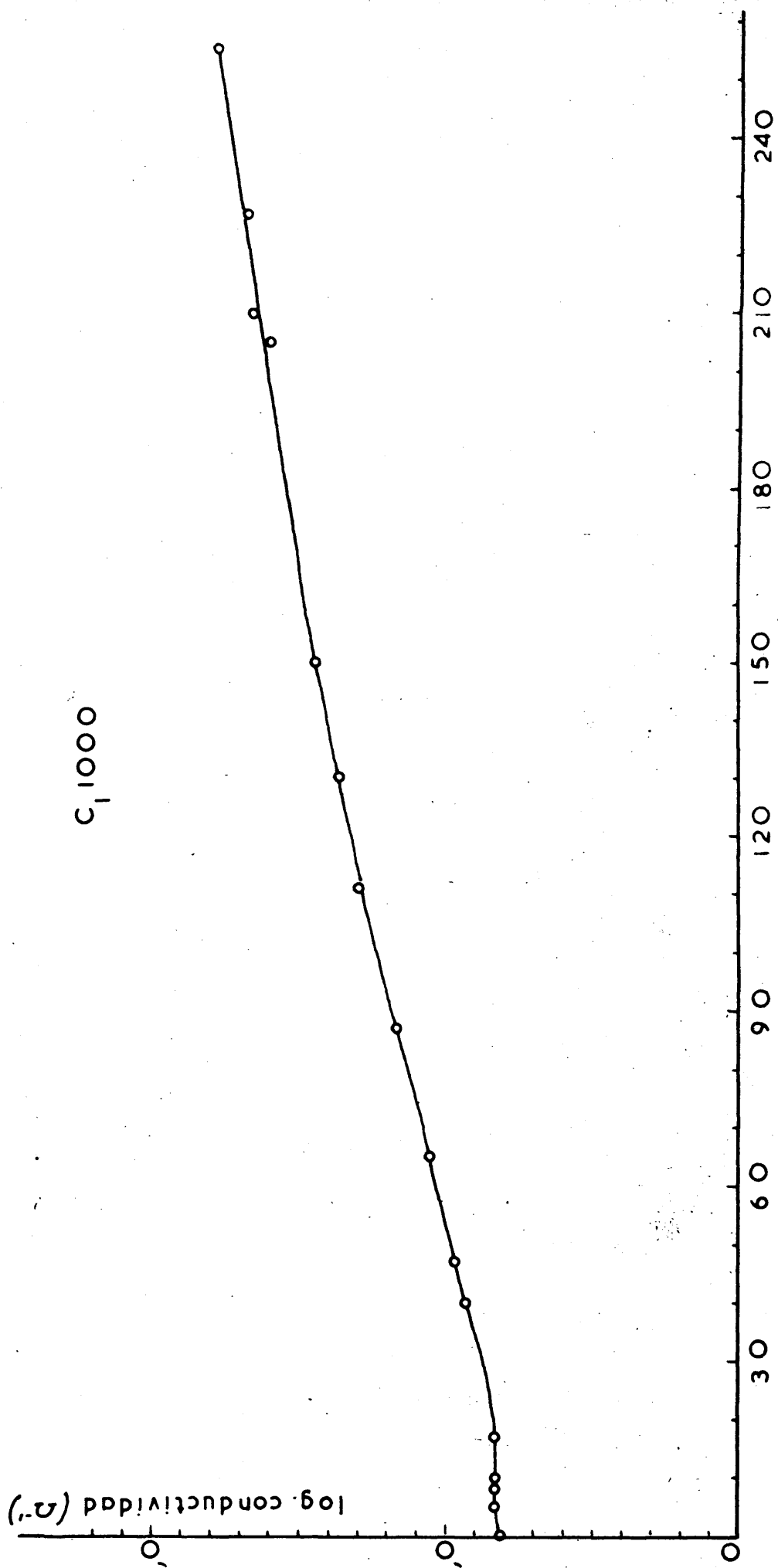


FIGURA 36
tiempo (minutos)

lizadores tipo C (Tablas LXXXIII y LXXXIV), estableciendo la temperatura a 320° , 410° y 480° C, para medir la variación de conductividad, a temperatura constante, con el tiempo.

Un conjunto típico de resultados puede verse en las figuras 34, 35 y 36.

IV.- 5.e .- Influencia del gasto de isopropanol.

Como puede verse en la Tabla LXXXVI, al aumentar el gasto de isopropanol hay un aumento en la conductividad y en la actividad.

El aumento en la actividad con el gasto es bien conocido (79), sin embargo, no conocemos ninguna referencia en relación con el aumento en la conductividad.

Nuestros resultados en este aspecto no pasan de ser exploratorios.

IV.- 5.f.- Resumen de los resultados y discusión conjunta.

Garner, Dowden y García de la Banda (18), de acuerdo con sus resultados de medidas de conductividad y actividad en la serie $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, postularon un mecanismo, según el cual el paso determinante de la velocidad de reacción era una reacción aceptora de electrones.

Nuestros datos experimentales, que se hallan resumidos en forma esquemática en la Tabla XCVIII, confirman plenamente que el paso determinante es aceptor.

En efecto, al aumentar el contenido en Cr_2O_3 , aumenta la energía de activación y disminuye la actividad, lo cual está de acuerdo con el paso de semiconductor tipo n a tipo p, con la consiguiente disminución en n_0 .

Al añadir potasio a un semiconductor tipo n, disminuye n_0 y, como se comprobó experimentalmente, ha de aumentar E_A y disminuir la actividad específica. Si el semiconductor al que se añade potasio es tipo p (catalizadores tipos B y C), aumentará n_0 , con el consiguiente aumento en E_A y disminución de la actividad específica.

La adición de potasio influye en la conductividad aumentando la de los semiconductores p y disminuyendo la de los semiconductores n de acuerdo con nuestros resultados.

TABLA XVIII

Cambios en Actividad, E_A , y conductividad, al crecer el contenido en Cr_2O_3 , en K_2CrO_4 y la temperatura de sinterización.						
		Contenido en Cr_2O_3	Contenido en K_2CrO_4		Temperatura de sinterización	
			En relación con cat. sin K_2CrO_4	Dentro de la serie con K_2CrO_4		
Actividad	$cm^3/g \text{ min.}$	máxima a 25 %	disminuye	disminuye	disminuye	
	$cm^3/m^2 \text{ min.}$	disminuye	disminuye	disminuye	aumenta	
Energía de activación (E_A)		aumenta	aumenta	constante	aumenta	
Conductividad	Tipo A	disminuye	disminuye	constante	disminuye	
	Tipos B y C		aumenta	aumenta		

El hecho de que la energía de activación permanezca casi constante en la serie de catalizadores con potasio, al aumentar la concentración de K_2CrO_4 , puede ser debido a hallarnos en una zona de concentraciones muy elevada. En relación con este hecho pueden citarse las experiencias de Schwab (61).

La influencia de la temperatura de sinterización sobre la actividad y energía de activación es obvia. Al aumentar la temperatura de sinterización disminuye la superficie específica y aumenta el radio medio de los poros. La disminución de área hace que la actividad en cm^3/g minuto disminuya, y el aumento de diámetro de los poros hace que la superficie asequible a moléculas voluminosas como el isopropanol aumente con el consiguiente aumento de la actividad específica.

El aumento de la temperatura de sinterización al favorecer la difusión en poros hace que los valores de las energías de activación aparentes aumenten, tendiendo hacia el valor de la energía de activación real de la reacción, que sobre ZnO puro es del orden de 25 Kcal/mol.

El efecto de la temperatura de sinterización sobre la conductividad es menos claro, interviniendo posiblemente junto a fenómenos de recristalización, que influirá notablemente en los contactos entre granos, una mayor homogeneización del semiconductor por difusión durante la

sinterización, así como volatilización de alguno de los componentes, creando estructuras altamente defectuosas que favorecerían los procesos de conducción.

En relación con los cambios de conductividades a temperatura constante, conviene hacer constar antes de nada, que la actividad de los catalizadores durante el proceso, representado en las figuras 35 y 36, se mantuvo constante, dentro de los límites de error experimental.

Ambos hechos son sorprendentes, pero a nuestro entender pueden explicarse, salvando la aparente contradicción que presentan a la existencia de una relación conductividad - actividad.

El aumento de resistencia, representado en la figura 35 tiene explicación si se consideran las investigaciones de Garner (80) y Ward (81)

Según Garner (57), en la reducción superficial de los óxidos se producen vacantes de anión que, a temperatura suficientemente elevada pueden enigrar hacia el interior del retículo, o dicho de otra manera, , al ir eliminándose oxígeno de la superficie, hay una corriente de iones O^{2-} desde el interior del retículo hacia la superficie. Aun cuando la movilidad de los iones en el retículo se supone, en general, que comienza a ser apreciable a la temperatura de Tammann, las experiencias de Gar-

ner indican que en el caso de la espinela, $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, tiene lugar a temperaturas del orden de $400 - 450^\circ \text{C}$. A estas temperaturas la cantidad de H_2 necesaria para la reducción de 14,8 g de $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ es de 200 cm^3 . Si se reduce una cantidad igual de espinela con 50 cm^3 de H_2 , no aparece diferencia apreciable entre la cantidad de hidrógeno adsorbida y el calor de adsorción de H_2 a temperatura ambiente sobre ambas muestras. Resultado análogo se obtiene con otros óxidos y distintos adsorbatos.

El que se adsorba la misma cantidad de H_2 y el que el calor de adsorción sea el mismo sobre ambas muestras de $\text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, reducida una con 200 cm^3 de H_2 y otra con 50 cm^3 , parece indicar que el estado de la superficie es el mismo y que ha habido una migración de iones O^{2-} del retículo hacia la superficie para responder a las mayores demandas de oxígeno sin alterar el estado de reducción superficial.

Esto puede explicar nuestros resultados ya que al adsorberse el isopropanol, con cesión de electrones, se modifica la concentración de huecos en la capa marginal, lo cual produce el cambio brusco inicial de la conductividad,. seguidamente al comenzar a producirse H_2 , que inicialmente ha de estar quimisorbido en forma de H^+ , comienza un proceso de reducción del óxido durante el cual se mantiene la superficie en un estado estacionario de

reducción (caracterizado por la temperatura y presión de H_2 , ambas constantes en este caso) gracias a la migración hacia la superficie de iones O^{2-} que se consumen en el proceso de reducción. La disminución de iones O^{2-} en un semiconductor tipo p, tal como Ge , 1000 , produce un descenso en la conductividad. Evidentemente este fenómeno ha de ser lento, como se comprueba experimentalmente, en relación a los cambios bruscos debidos a quimisorción de gases con formación de capas marginales empobrecidas o enriquecidas.

Hay que hacer constar, que aunque siguiendo a Garner, hablamos de difusión de O^{2-} hacia la superficie, el proceso real habrá de ser difusión de cationes hacia el interior del retículo.

El aumento en conductividad representado en la figura 36 parece sea debido a una inversión en el tipo del semiconductor, análoga a la indicada por Volts y Weller (76) para el Cr_2O_3 en atmósferas reductoras, bien por formación de una capa marginal inundada, o bien por difusión del Cr_2O_3 hacia el interior del retículo con formación de superficies ricas en ZnO (21).

El cambio representado en la figura 34 puede depender de los procesos iniciales de adsorción de isopropanol y de adsorción - desorción de los productos, si bien su esclarecimiento necesitaría estudios más detenidos

Como hemos podido ver, la actividad que dependerá fundamentalmente del estado de la superficie y de la capa marginal permanece constante y la conductividad varía a lo largo del proceso.

Winter (82) encuentra un cambio en la energía de activación del cambio con O del Cr_2O_3 a $410^\circ C$ en buena concordancia con los valores de la inflexión encontrados por Anderson, Bevan y Shelton (42) en sus medidas de actividad. Según Winter, la variación de la energía de activación está producida por un cambio en el proceso que limita la velocidad de reacción de cambio y supone que a temperaturas altas la velocidad de la reacción de cambio es suficientemente elevada y quien limita es la velocidad de difusión del oxígeno sobre la superficie.

Con objeto de tratar de comprobar que la variación en la conductividad eléctrica a actividad catalítica constante era debida a una reducción de la masa del catalizador, se hicieron experiencias en las mismas condiciones con espinela $ZnO.Cr_2O_3$ sin potasio en atmósfera de isopropanol y de hidrógeno. Debido a que la zona de medida, para esta temperatura, sobrepasa los límites del puente de que actualmente disponemos no nos ha sido posible sacar conclusiones definitivas. El fenómeno se inicia en atmósfera de isopropanol pero no parece tenga lugar en hidrógeno por lo cual ha de ser estudiado con más detalle antes de poder dar una interpretación definitiva.

Aun cuando en este caso particular pueda quedar duda sobre la interpretación que se ha dado al fenómeno representado en las figuras 35 y 36, variación de la conductividad eléctrica con el tiempo (permaneciendo constantes: temperatura, flujo de alcohol etc..) a actividad constante, no cabe la menor duda de que por una competencia entre la oxidación-reducción de la superficie y la difusión superficie-masa de los iones correspondientes, bien durante el tratamiento térmico previo o bien durante la catálisis, podemos estar manejando valores de la conductividad que no se hallan ligados con la estructura superficial de una forma tal que permita llegar a un conocimiento más exacto del puramente cualitativo, y esto en algunos casos sencillos, de la relación entre conductividad y actividad. Es evidente que el próximo paso que deberá darse es preparar catalizadores en que no influyan estos procesos.

Por razones similares a las expuestas, Voltz y Weller (67) estabilizan sus catalizadores por sucesivas oxidaciones y reducciones a temperatura elevada y utilizan como reacción para el estudio de la actividad la transformación $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ que transcurre con velocidad suficientemente elevada a temperaturas tan bajas que la conductividad no es afectada ni siquiera por procesos de oxidación-reducción superficiales. Sin embargo, a nuestro juicio, este método tiene la desventaja de que estando el catalizador en un estado de oxidación o reducción previo,

efectuado a temperatura elevada, no hay garantía de que la conductividad medida se halle relacionada directamente con el estado de la superficie. Como ejemplo, en apoyo de nuestra afirmación, tenemos los resultados dados por Clark (66) para el cambio $H_2 - D_2$ sobre ZnO en función del tratamiento previo, tabla XCIX

TABLA XCIX

Tratamiento previo (4 horas en,..)	Constante de velocidad s^{-1} (a 100° C)
Aire a 500° C	0,30
Nitrógeno a 500° C	0,36
Hidrógeno a 400° C	16,00

Como puede verse, las constantes de velocidad apenas varían de tratar con aire a tratar con nitrógeno y es bien conocido que la conductividad sufre una variación considerable.

Otra solución es trabajar con películas tan finas como sea posible, siguiendo el método de Gray (83). Aunque nosotros no hemos experimentado aún con dicho método, nos parece que es el que más porvenir presenta de los dos y que aplicado convenientemente, puede conducir a resultados de interés.

La forma análoga de la variación del log. de la conductividad y de la actividad específica con la concentración de Cr_2O_3 , y la influencia que presenta el potasio, pueden justificarse teóricamente en forma semicuantitativa si suponemos que a temperaturas elevadas tiene lugar la inversión de los catalizadores tipo p a tipo n.

En efecto, para un catalizador tipo n, según la ecuación (18 a) tendremos:

$$n_{\theta}^{(R)} = n_{\theta}^{(H)} \exp(-eV_D/kT) \quad (52)$$

y según la ecuación (26 a) para una molécula donadora de un electrón al adsorberse

$$V_D = - \frac{2\pi e}{\epsilon} \frac{\pi^{(\sigma)}}{n_{\theta}^{(H)}} \quad (53)$$

sustituyendo (53) en (52) tenemos

$$n_{\theta}^{(R)} = n_{\theta}^{(H)} \exp\left(\frac{2\pi e^2}{\epsilon kT} \frac{\pi^{(\sigma)}}{n_{\theta}^{(H)}}\right) \quad (54)$$

y tomando logaritmos y agrupando las constantes

$$\ln n_{\theta}^{(R)} = K_1 + K_2 \pi^{(\sigma)} \quad (55)$$

como la conductividad es proporcional a la concentración

de electrones en la capa marginal, $n_B^{(R)}$, y la velocidad de reacción podemos suponerla proporcional a la concentración superficial de las moléculas donadoras que intervienen en el paso determinante de la velocidad de reacción, n^s , tenemos finalmente:

$$\text{Log conductividad} = A + B (\text{actividad}) \quad (56)$$

que responde a nuestros resultados experimentales.

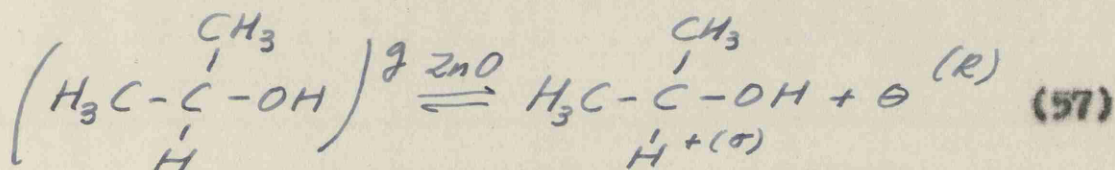
Esta deducción se basa, como hemos visto, en la inversión del tipo de semiconductor durante la catálisis por formación de capas marginales inundadas. La forma de conocer el signo de los portadores de carga durante el proceso catalítico, este es, el tipo de semiconductividad del catalizador "in situ", puede hacerse por medidas de efecto Hall durante el proceso, que no se han realizado por su gran complejidad, si bien esperamos pueda ponerse a punto esta técnica en un futuro próximo.

IV.6- DISCUSION DEL MECANISMO PROPUESTO POR HAUFFE PARA LA DESHIDROGENACION DEL ISOPROPANOL SOBRE ZnO

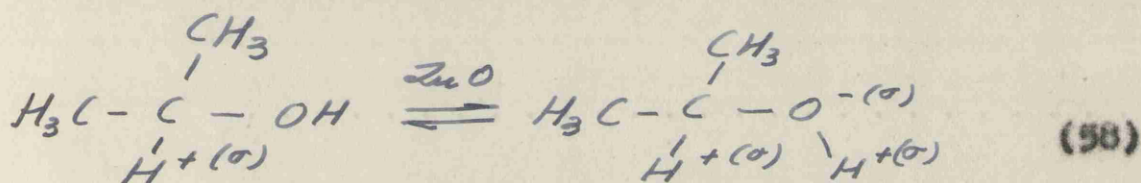
Resulta interesante discutir a la luz de nuestros resultados la interpretación dada por Hauffe (35) a los resultados experimentales de Eucken y Heuer (84) y Wicke (85) sobre la deshidrogenación de isopropanol sobre

ZnO.

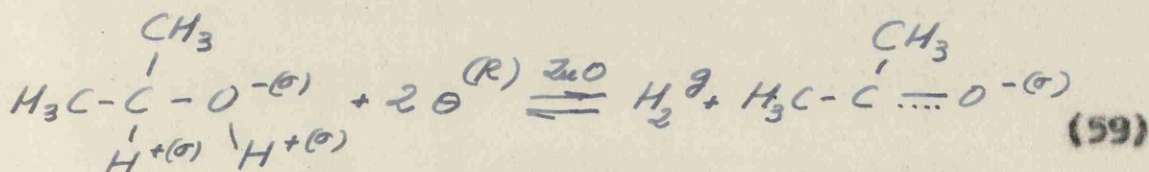
El mecanismo propuesto por Hauffe es el siguiente:



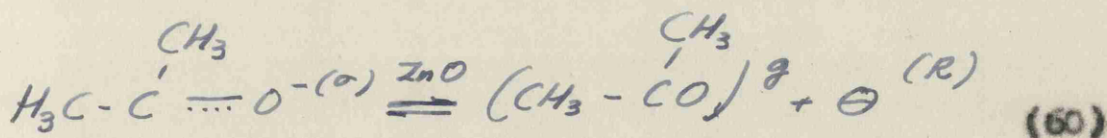
(quimisorción por protones)



(quimisorción por cambio de electrones en la molécula)



(Desorción del hidrógeno)



(Desorción de la acetona)

Según Wicke (loc cit.) y Krücker (86) parece ser la desorción de la acetona el paso determinante de la velocidad de reacción, esto es, la reacción (60) donadora de electrones. En este caso la adición de potasio al ZnO deberá conducir a una mayor velocidad de reacción, en contra de nuestros resultados experimentales.

Para comprobar si la reacción de adsorción de la acetona es aceptoras o donadora, determinamos las conductividades de una pastilla de ZnO (sinterizada a 600°C) a la temperatura de 386°C, en atmósfera de aire, nitrógeno y acetona, obteniendo los resultados que se reseñan en la Tabla C.

TABLA C

Conductividad de ZnO, sinterizado a 600°C	
Atmósfera (presión ≈ 700 tor)	Conductividad específica $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
Aire	$8,28 \cdot 10^{-7}$
Nitrógeno	$6,27 \cdot 10^{-6}$
Acetona	$8,61 \cdot 10^{-2}$

Como puede verse, al adsorberse la acetona sobre ZnO (semiconductor tipo n) hay un aumento muy grande en la conductividad, que no puede explicarse más que por la formación de una capa marginal enriquecida en electrones, esto es, considerando la reacción de adsorción de acetona como donadora de electrones según se admitía en (18), resultado que concuerda con el de Ljaschenko y Stopko (87), que observaron una disminución en la conductividad de películas de Cu₂O por quimisorción de acetona.

Además, si el mecanismo de deshidrogenación

dado por Hauffe fuera cierto, los semiconductores tipo p serían mejores catalizadores de deshidrogenación que los tipo n. Sin embargo los resultados experimentales obtenidos en la serie $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$ y $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{CrO}_4$ (figuras 29 y 30), indican que son peores catalizadores los óxidos ricos en Cr_2O_3 , esto es, los de tipo p.

Aun cuando el mecanismo dado en (16), parece confirmarse en sus líneas generales, se están efectuando en la actualidad en nuestro laboratorio medidas cinéticas para tratar de esclarecer el mecanismo de la deshidrogenación de isopropanol sobre ZnO , ya que nos parece que los datos de variación de la velocidad de reacción con la conductividad suministran datos fundamentales pero insuficientes para el establecimiento de dicho mecanismo.

CONCLUSIONES

1ª .- Se ha puesto a punto una técnica experimental que permite la medida simultánea de la actividad catalítica y la conductividad eléctrica de pastillas de catalizadores frente a reacciones en que intervienen vapores fácilmente condensables. Este método se ha empleado en el estudio de la deshidrogenación de alcohol isopropílico a acetona sobre catalizadores mixtos $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$.

2ª .- Se ha modificado la técnica experimental de Brunauer, Emmett y Teller para la medida de superficies específicas, para evitar la necesidad de usar helio en la determinación del "espacio muerto".

3ª .- El aumento de la concentración en Cr_2O_3 , en la serie $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{CrO}_4$ disminuye la actividad específica de los catalizadores para la deshidrogenación de alcohol isopropílico.

4ª .- Los catalizadores que contienen K_2CrO_4 son menos activos que los correspondientes catalizadores $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$.

5a .-- La influencia sobre la conductividad, de las adiciones de K_2CrO_4 ocurre con arreglo a las previsiones de la teoría de capas marginales.

6a .-- Los datos del estudio por rayos X de algunos de los catalizadores empleados, no indican influencia apreciable de la presencia de K_2CrO_4 sobre la formación de espinela $ZnO.Cr_2O_3$.

7a .-- Parece que a altas temperaturas, en la atmósfera de reactivos y productos, tiene lugar una inversión en el tipo de semiconductor para los catalizadores ricos en Cr_2O_3 .

8a .-- Se justifica desde un punto de vista teórico, la relación experimental entre $\log. \sigma$ y la actividad específica.

9a .-- Se confirma que el paso determinante de la reacción de deshidrogenación del isopropanol es aceptor de electrones.

10a .-- Se desecha el mecanismo propuesto por Haufler para dicha reacción.

11a .-- Se ha comprobado la existencia de cambios en la conductividad eléctrica a temperatura constante, durante los cuales la actividad catalítica no

varia.

12º .- se destaca la importancia de los procesos de difusión de defectos reticulares, incluso a temperaturas bastante inferiores a la de Tammann.

Leída la presente tesis en el día de la fecha, el tribunal examinador acordó, por unanimidad, calificarla con Sobresaliente.

Madrid, 26 de junio de 1956

El Presidente,

Antonio G. G. G.

M. L. L.

Antonio Ruiz
Joaquín Herrero

Juan de Dios

Secretario,

A. W. W.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- H.S. Taylor, Discussions Far. Soc. 8, 9, 1950
- 2.- Goldschmidt V.M. Ber. 60, 1263, 1927
- 3.- A.S. Russell, Nature, 117, 47, 1926
- 4.- S. Roginskii y Schul'ts, Z. Physik, Chem. A 138, 21, 1928
- 5.- E.K. Rideal y O.H. Wansbrough-Jones, Proc. Roy. Soc. A 123, 202, 1929
- 6.- A.K. Brewer, J. Phys. Chem. 32, 1006, 1928
- 7.- O. Schmids, Chem. Revs. 12, 363, 1933
- 8.- J.T. Wyrop, "The Catalytic Action of Surfaces", 1937
- 9.- J.E. Lennard-Jones, Trans. Far. Soc. 28, 333, 1932
- 10.- G.M. Schwab, Trans. Far. Soc. 42, 689, 1946
G.M. Schwab y Karatzas, Z. Elektrochem. 50, 242, 1944
G.M. Schwab y G. Holts, Z. anorg. Chem. 252, 205, 1944
G.M. Schwab y S. Parnatjoglou, J. Phys. Chem. 52, 1046, 1948
- 11.- G.M. Schwab, Disc. Far. Soc. 8, 166, 1950
- 12.- A. Couper y D.D. Tiley, Proc. Roy. Soc. A 211, 536, 1952; 544, 1952
- 13.- E. Gremer y R. Kerber, Z. Elektrochem. 57, 757, 1953
- 14.- D.A. Dowden, J. Chem. Soc., 242, 1950
- 15.- D.A. Dowden y P.W. Reynolds, Disc. Far. Soc. 8, 184, 1950
- 16.- C. Wayne, J. Chem. Phys. 18, 69, 1950
- 17.- R.M. Dell, F.S. Stone y P.F. Tiley, Trans. Far. Soc. 49, 211, 1953
- 18.- T.E. Garner, D.A. Dowden y J.F. García de la Banda, An. Soc. Esp. Fis. y Quim. 50(B), 35, 1954
- 19.- C.R. Dubar, C. R. 202, 1330, 1936
C.R. Dubar, Ann. Phys. Paris, 9, 5, 1938
- 20.- G.H. Vlasier, Bull. de l'association Française des Techniciens du Pétrole, 30, 3, 1950

- 21.- G.F.Hüttig, Disc. Far. Soc. 8, 215, 1950
- 22.- F.P.Treadwell y W.T.Hall, "química Analítica", p. 234
- 23.- S.Brunauer, P.H. Emmet y E.Teller, J.A.C.S. 60, 309, 1938
- 24.- P.H. Emmet y S.Brunauer, J.A.C.S. 59, 1553, 1937
- 25.- A.Farkas y H.V.Melville, "Experimental Methods in Gas Reactions", 1939
- 26.- B.F.Dodge y H.N.Davis, J.A.C.S. 49, 610, 1927
- 27.- K.Darrow, Research, 7, 2, 1954
- R.Lefever, J.Chem.Educ. 30, 554, 1953
- G.Marin, Electricien (Paris) 79, 14, 1951
- F.Seitz, J.Applied Phys. 16, 553, 1945
- W.Shockley, Le Vide, 10, 9, 1955
- F.Stockmann, Fortschr.Mineral. 33, 1, 1954
- 28.- W.Shockley, "Electrons and Holes in Semiconductors", 1950
- D.A.Wright, "Semiconductors", 1950.
- 29.- A.H.Wilson, Proc. Roy. Soc. A 133, 458, 1931; A 134, 277, 1931
- 30.- G.L.Pearson y J.Bardeen, Phys. Rev. 75, 865, 1949
- 31.- F.Seitz, Phys. Rev. 76, 1376, 1949
- H.Fröhlich y F.Seitz, Phys. Rev. 79, 526, 1950
- W.R.Heller y A.Marcus, Phys. Rev. 84, 809, 1951
- 32.- A.L.G.Nees, "Chemistry of the Defect Solid State", 1954
- 33.- F.S.Stone, "Chemistry of the Solid State", cap. 2, 1955
- 34.- A.Einstein. Ann. Phys. Lpz. 17, 1905
- 35.- K.Hauffe, Ergebn. exact. Naturwiss. 25, 193, 1951
- 36.- E.J.V.Verwey y E.L.Neilman, J.Chem. Phys. 15, 174, 1947

- T.E. Badburn y G.R. Rigby, Trans. Brit. Ceram. Soc. 52, 417, 1953
- V.I. Lyashenko, Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. 87, 33, 1952
- 37.-- K. Hauffe y H.J. Engell, Z. Elektrochem. 56, 366, 1952
- 38.-- W. Schottky, Naturwiss. 26, 843, 1938
- 39.-- P. Aigrain y C. Dugas, Z. Elektrochem. 56, 363, 1952
- 40.-- P.B. Weiss, J. Chem. Phys. 20, 1483, 1952; 21, 1531, 1953
- 41.-- H.J. Engell y K. Hauffe, Z. Elektrochem. 57, 762, 1953
- 42.-- D.J.M. Bevan y J.P. Shelton y J.S. Anderson, J. Chem. Soc. 1729, 1948
- 43.-- H.K. Henisch, Z. Phys. Chem. 198, 41, 1951
- 44.-- K. Hauffe y J. Block, Z. Physik. Chem. 196, 438, 1950
- 45.-- N.F. Mott, "Semiconducting Materials", p. 5, 1951 (H.K. Henisch ed.)
- 46.-- I. Tamm, J. Phys. U. R. S. S. 1, 733, 1932
- 47.-- D.J.M. Bevan y J.S. Anderson, Disc. Far. Soc. 8, 238, 1950
- 48.-- P.H. Miller Jr. "Semiconducting Materials", p. 172, 1951 (H.K. Henisch ed.)
- 49.-- E.E. Hahn, Appl. Phys. 22, 855, 1951
- 50.-- J. Volger, Phys. Rev. 79, 1023, 1950; "Semiconducting Materials", p. 172, 1951 (H.K. Henisch ed.)
- 51.-- P.B. Weiss, C.D. Prater y K.D. Rittenhouse, J. Chem. Phys. 21, 2236, 1953
- 52.-- G.J. Wagner y K. Hauffe, Z. Elektrochem. 44, 172, 1953
- 53.-- W.E. Garner, T.J. Gray y F.S. Stone, Proc. Roy. Soc. A 197, 294, 1952
- 54.-- F.S. Stone, "Chemistry of the Solid State", p. 395, 1955 (W.E. Garner ed.)
- 55.-- K. Hauffe, R. Glang y H.J. Engell, Z. Phys. Chem. 201, 223, 1952
- 56.-- F.S. Stone, Summer School on Catalysis, Bristol, 1953
- 57.-- W.E. Garner, J. Chem. Soc. 1239, 1947
- 58.-- W.E. Garner y J. Magee, Trans. Far. Soc. 32, 1744, 1936
- 59.-- G.J. Parravano, J. Chem. Phys. 20, 342, 1952

- 60.- G.Parravano, J.A.C.S. 75, 1497, 1953
- 61.- G.M.Schwab, J.Chim.Phys. 51, 664, 1954
- 62.- G.Parravano, J.A.C.S. 75, 1448, 1953
- 63.- T.J.Gray, discusión del trabajo (61)
- 64.- F.S.Stone, referencia (54), pag.399
- 65.- E.Molinari y G.Parravano, J.A.C.S. 75, 5233, 1953
- 66.- E.Molinari, Gazz.Chim.Ital. 85, 930, 1955
- 67.- S.E.Voltz y S.W.Weller, J.A.C.S. 75, 5227, 1953
- 68.- A.Clark, Ind.Eng.Chem. 45, 1476, 1953
- 69.- G.Parravano y M.Boudart, "Advances in Catalysis", p47
1955
- 70.- J.C.M.Prentano y C.Goldberg, Phys.Rev. 81, 879, 1951;
94, 56, 1954
- 71.- E.E.Hahn y P.H.Miller Jr., Phys.Rev. 78 1950
E.E.Hahn, B.R.Russell y P.H.Miller, Phys.Rev. 75, 1631,
1949
E.E.Harrison, Phys.Rev. 91, 52, 1954
K.Intemann y F.Stöckmann, Z.Physik, 111, 10, 1951
P.H.Miller Jr. y E.E.Hahn, Phys.Rev. 78, 349, 1950
P.H.Miller Jr., Phys.Rev. 60, 890, 1941
E.Scharowsky, Z.Physik, 135, 318, 1953
F.Stöckmann, Z.Physik, 127, 563, 1950
- 72.- R.Rohmer, Bull.Soc.Chim.France, 2, 159, 1955
- 73.- P.Z.Fischer, Univ.État.Kiev, Bull.Sci.Soc.Chim. 4,
107, 1939
- 74.- J.Rocha y J.Jaffray, Compt.Rend. 240, 2212, 1955
- 75.- K.Hauffe y J.Block, Z.Physik.Chem., 198, 232, 1951
- 76.- S.E.Volz y S.W.Weller, J.Phys.Chem. 59, 569, 1955

- 77.- T.E. Badbur y G.R. Rigby, Trans. Brit. Ceram. Soc. 52,
417, 1953
- 78.- E.J.V. Verwey y E.L. Heilman, J. Chem. Phys., 15, 174, 1947
- 79.- U. Herbo, J. Chim. Phys., 47, 454, 1950
- 80.- W.E. Garner y F.E.T. Kingman, Trans. Far. Soc., 27, 232, 1931
D.A. Dowden y W.E. Garner, J. Chem. Soc., 894, 1933
W.E. Garner y F.J. Veal, J. Chem. Soc., 1436, 1487, 1935
W.E. Garner y T. Ward, J. Chem. Soc., 858, 1939
- 81.- T. Ward, J. Chem. Soc. 1244, 1947
- 82.- E.R.S. Winter, Disc. Far. Soc., 8, 231, 1950
- 83.- T.J. Gray, Nature (London), 162, 260, 1948
T.J. Gray, Disc. Far. Soc., 8, 250, 1950
- 84.- A. Bucken y K.Z. Hauer, Z. Physik. Chem. 196, 40, 1950
- 85.- E. Wicke, Z. Elektrochem., 52, 86, 1948; 53, 279, 1949
- 86.- E. Krücke, Diplomarbeit, Göttingen, 1945
- 87.- Ljaschenko, W.J. y J.J. Stepko, Izvest. Akad. Nauk. S.S.S.R.,
16, 274, 1952